

La及びCeのハロゲン化物におけるLa及びCeの4d電子の状態に関する光学的, 光電的研究

著者	鈴木 章二
学位授与機関	Tohoku University
学位授与番号	420
URL	http://hdl.handle.net/10097/38180

博士學位論文

La 及 W のハロゲン化物における

La 及 W の4d電子の狀態に關

する光學的、光電的研究

理学研究科物理学専攻

鈴木 章 二

目 次

第1章 序 論

1-1 緒 言 3

1-2 研究の概要 9

第2章 研究方法と背景

2-1 軟X線分光 12

2-2 La , Ce の内殻電子の光学的
性質に関する研究の現状 342-3 X線光電子スペクトルにお
ける内殻準位線の分裂 41

第3章 実験方法

3-1 軟X線分光 53

3-2 X線光電子分光 68

第4章 測定の結果および考察

4-1 La及Ceの光学的4d→4f遷移 90

移と4d準位の結合エネルギー

4-2 Laハライド、Ceハライドの La^{3+} 、 Ce^{3+} 95

の4d内殻による光吸収ス

ペクトル

4-3 LaハライドとCeハライドにおける 109

る4d及4f3d電子のX線

光電子スペクトル

第5章 結 論

126

謝 辞

引用文献

参考文献表論文

第 1 章 序 論

1-1 緒 言

稀土類元素とは La と Lu を除いて、最外殻 ($5d$) ($6s$) の内側に不完全 $4f$ 殻を有する元素の呼称である。この $4f$ 準位は、高いエネルギーを持ちながら、軌道が原子の内部に存在し、かつ、かなり局在している。このように、元素が不完全殻をもつ状態で物質を構成すると、その性質は、それと特徴的な種々の物理的性質を示す。局在した不完全殻が最外殻より内側に存在する元素という点では、例えば $3d$ または $4d$ 遷移元素も同様で、これらの元素における $3d$ または $4d$ 軌道に起因する物性もまた、多く研究対象として取り上げられている。しかし稀土類元素では $4f$ 軌道の局在性がより強く、遷移金属元素よりも、もっとはっきりとした局在性に起因する現象が出現する。

不完全殻として4f準位を有する稀土類
 の光学的性質を、4d準位と関連させて研究
 することには以下のような興味がある。今、
 4d電子を光学的に励起して、4d準位に正
 孔を作る場合を考える。同じ主量子数をもち
 かつ局在性のつよい4d軌道と4f軌道の周
 の相関相互作用は大きいので、4d準位に正
 孔が出現すると、この系には緩和が起って、
 4f準位のエネルギー位置が変化するこ
 とが考えられる。従って、4d内殻電子の光電
 子放出の場合には、このような緩和に起因する
 エネルギー状態の変化が、スペクトルの形状
 に反映されるものと期待される。また、光吸
 収過程のように、励起された電子が4f準位
 にとどまる場合には、この4f電子と4d正
 孔の間の大きな交換相互作用のため、4f状
 態と4d状態が結合して多重項状態を作り、
 この状態を反映する光吸収スペクトルが観測
 される筈である。

通常、軟X線領域での光吸収測定で得られるスワクトルは、励起される電子が始状態で内殻準位を占めてゐることにより、終状態における励起電子の状態密度（厳密には、遷移モーメントで変調されてゐる）を反映することになる。しかし、稀ガス固体の軟X線吸収スワクトルに見られるように、励起電子のもつ軌道角運動量 l の値が大きい場合には、連続吸収スワクトルの形状が、固体の空の伝導帯の状態密度によつてではなく、実に20~40 eV程度の広いエネルギー範囲にわたつて、むしろ原子的な遷移モーメントのエネルギー依存性によつてほとんど決められてしまふ場合がありうる。このことは一電子近似の立場から理論的にも定性的に示唆されたことであつた。

このように固体の連続スワクトルが広いエネルギー範囲にわたつて伝導帯の状態密度よりも、原子的な遷移モーメントによつて定まるといふ現象は、問題が比較的単純なだけ

に、定量的な理論解析を可能にする素地があると考えられる。従って、実験の立場からは理論との定量的比較に十分耐えうる様な、精度の高いデータを提供することが望まれていた。上記の現象が実験的に示唆された最初の例は稀土類金属の4d電子の光吸収スペクトルであったが、後に示すようにこの実験は測定点のとり方が粗く、理論との比較に耐えるものではなかった。また本研究の出発した時点においては、この古い報告が、これに代わる唯一の実験研究の例であった。一方、理論に関しては、原子スペクトルに対する一電子模型による計算がなされていただけで、内殻電子による連続吸収スペクトルを定性的に説明することばできてても、定量的には不完全で実験との一致は良くなかった。本研究の出発した時点では、理論研究もまた、多体論的な手法や、より sophisticated な摂動論による計算の改良はまだ成功してはなかったのである。このように稀土類の4d電子の光吸収スペクトル

トルに關しては、吸収端の多重項スペクトルと、これに続く連続スペクトルが、固体のスペクトルでありながら孤立原子の様相であらう。しかも、これを説明しようとする、理論研究が進展しつつあるという、興味のある状況が生まれていった。

一方、X線光電子スペクトルにおける内殻準位線については、その結合エネルギーの精密測定を行って、計算値を検証したり、原子エネルギーの表を補完したり、化学シフトを見積るといったような研究が主であって、内殻準位の正孔の出現による緩和現象によるスペクトル形状の異常といったような問題は見出されていなかった。

以上のような歴史的経過を背景として、本研究では、軟X線分光法とX線光電子分光法により、上述のような局在励起の研究を遂行した。この種の研究を行うにあたっては、実験装置にそれなりの特殊な工夫が要求される。本研究においては、そのためのかなり

労力のいる建設作業が行なわれているが、次
節において、本研究で我々が具体的に何を目
ざし、それとどのような方法で解決し、明らかにし
ようとしたかについて概要を述べる。

1-2 研究の概要

本研究では不完全4f殻を有する稀土類元素の4d内殻準位に関連した光電的、光学的振舞を調べる。ここで、4f電子が一個存在するか、しないかという単純な比較で現象の考察が進められるように、 $\text{La} (4f^0)$ と $\text{Ce} (4f^1)$ を研究の対称に選んだ。

最初に金属La, 金属Ceの4d吸収スペクトルを測定し、既存のデータと差異が無いことを確かめ、同時にX線光電子分光で4d内殻準位線の測定と行なり、4d内殻の結合エネルギーを求める。両測定の結果から、Fermi準位と空の4f準位の関係を知り、稀土類金属においては局在した4f準位への4d \rightarrow 4f遷移が単純なバンド理論的描象では解釈し得ないということとを議論する。

La, Ce金属の4d吸収スペクトルの形

状は Dehmer の行なつた解析によれば、 La^{3+} イオン、 Ce^{3+} イオンに固有なものであり原子論的模型で理論計算できる。それによれば La^{3+} イオン、 Ce^{3+} イオンを有する他の固体中でも金属と同様の $4d$ 吸収スペクトルが観測されるはずである。そこで、 La ハロイド (LaF_3 , LaCl_3)、 Ce ハロイド (CeF_3 , CeCl_3 , CeBr_3) について $4d$ 吸収スペクトルを定量的に測定し、ハロゲン化合物になつた金属の場合のスペクトル形状とどう異なつてくるか、同じ部分はどこで、異なる部分はどこかを明確にする。さらに、スペクトルの温度依存性をも調べる。

次に X 線光電子分光法によつて La ハロイド、 Ce ハロイドの La^{3+} , Ce^{3+} の $4d$ 内殻準位線を測定する。その $4d$ 準位線は La^{3+} , Ce^{3+} の $3d$ 準位線と同様、何本かに分裂し、強くハロゲンに依存したサテライトを伴ふことを示す。そして分裂した線のそれぞれの強度比および間隔がハロゲンに対しどのような系統的变化をするか調べる、そのような配位

子依存性の強いサテライトがなせ出現するの
かを考える。

測定実験に際して次の2つにつけて実験
装置の設計, 制作を行なう。1) 軟X線吸収
測定のために実験室規模の通常光源(大電力
X線管)で十分実用に耐える, 変形Vodan型
の軟X線単色計を製作する。2) X線光電子
分光測定装置のエレクトロニクス測定系の制
御をミニ・コンピュータで自動的に行うた
めの, ハードウェアとソフトウェアの設計,
制作を行う。さらにミニ・コンピュータで
いくつかの簡単なデータ処理が出来るように
する。

第2章 研究方法と背景

2-1 軟X線分光

軟X線分光 (SXS: Soft X-ray Spectroscopy) は比較的浅い内殻準位を始状態, あるいは終状態とする光学遷移過程を通じて物質内の電子構造を解明しようとする研究方法である。光学遷移過程とは, 物質が電磁場との相互作用によって電磁場のエネルギーを吸収あるいは放出する過程である。電子の波動関数の広がりか電磁場の波長に比べて小さいと考える^{*}。このとき, その系の始めと終りの固有状態を ψ_i, ψ_f , 固有値を E_i, E_f とする。時間に依存した Schrödinger 方程式を使って系のエネルギー変化の割合, 即ち吸収強度あるいは放出強度を求めると, 電気双極子遷移近似では

$$I(\omega) \propto \sum_{if} |\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (1)$$

^{*} 通常, 回折格子を用いた分光測光を行なう軟X線領域では, 波長は 20\AA より長く, とくに本研究の場合は波長域が 100\AA 前後であるのでこの条件は満足されている。

と与えられる。ここで ω は吸収, 放出光子のエネルギーで $+$ は放出, $-$ は吸収である。この式は ψ_f, ψ_i の対称性による選択則を規定し, Bohr の量子条件としてのエネルギー保存則を満たしている。

今, もし, 系が一電子的バンド近似でよく記述されるようなものであれば, 遷移にかかわる始状態または終状態, あるいはその両方は電子の波数ベクトル \vec{k} に依存し, \vec{k} は状態を区別するので, (1) 式の和 $\sum_{i,f}$ の中で i や f は \vec{k} を含む。ここで遷移モーメント

$\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle$ の \vec{k} 依存性が小さくなく, \vec{k} の関数として眺めたとき変化がゆるやかであるとする, これをフルホアニゾーニ内の平均値で置換えることができる, (1) は

$$I(\omega) \propto |\langle \psi_f | \vec{r} | \psi_i \rangle|^2 \cdot \sum_{i,f} \delta(E_f - E_i - \hbar\omega) \quad (2)$$

のようになる。ここで右辺の第2因子の和 $\sum_{i,f}$ は, いわゆる結合された状態密度 (joint density of states) を与えるが, 軟X線の吸収, 放射

の場合には、遷移に因する一対の準位が比較的浅い内殻準位であるので、その \vec{p} 依存性は無視できて、(2)式の和 \sum_f は非充満帯(吸収の場合)または充満帯(放射の場合)の状態密度に等しくなる。(2)式の $E(\omega)$ 自身は、状態密度が平均的な遷移モーメントで変調された形になっており、部分的状態密度 (partial density of states) を与える。

このような基本的考えから固体の価電子帯や伝導帯の状態密度(厳密には部分的状態密度)を知る手段として軟X線分光が利用されて来た。¹⁻⁶⁾最近では実験技術(真空, エレクトロニクス, 光源(シンクロトロン放射))の向上によって多くの測定結果が報告され、また理論計算との比較がなされている。特にシンクロトロン放射を利用した実験は目ざましいものがある。

一方、固体内の電子状態に関し、電子間の相関相互作用が大きく、各電子が原子に強

く局在しているような物質も数多く存在する。化合物磁性体(強磁性体, 反強磁性体)などはこれの典型的な例であり, 局在した不対のd電子やf電子がそのような性質を担っている。また基底状態では電子の局在性がそれほど強くなくとも, 光学遷移によって生ずる正孔の影響^Bによって, 励起電子が局在することにも起りうる。とくにこのような効果が浅い内殻に正孔を作った場合に著しく起りうることも考えられる。この様に励起が局在する場合には, 光学遷移過程を, バンド近似よりも原子内遷移や最近接原子まで含めた分子状の原子集合体内遷移として扱った方が適切であることが多い。例えば固体の励起子吸収などはこの種の吸収の良い例である。本研究で扱う稀土類イオニの $4d \rightarrow 4f$ 遷移の場合は, 電子相関は極めて強く, 電子遷移は原子内(イオニ内)遷移として扱ってよい。従って, 今この遷移をfree ionの光吸収過程で近似するとしよう。その時, 着目している束縛電子を

連続状態へ励起する過程, つまり, リウゆる
光電子を作るような過程を考える。この励起
状態は, イオニを再び固体の中に入れて考え
れば, 空の伝導帯へ電子を励起したことに對
応し, 何らかの固体効果がスペクトルに反映
されることが, 逆に言って, 考えられる筈で
ある。いかにせよ, 我々が観測するであろ
うと期待するスペクトルは, 大まかに言って,
まず束縛状態への離散的吸収線があり, そ
れに引き続き単純な形状をした連続吸収であ
る。高エネルギー光領域では, 光吸収にあつ
かる原子を指定したとき, それは凝集の性質
によらずに, スペクトルの大まかな形状が定
まってくることは, しばしば見受けられること
である。以上のようなことを研究の標的にと
らえつつ, まず free ion の近似から考えてみ
る。

この様な free ion like の光吸収においても吸収強度が(1)式で与えられることに変わりはない。ただし始状態や終状態において状態の反依存性がないから、同じエネルギーに属するほぼ連続的に縮退した状態はなく、(2)式におけるような状態密度 $\sum_i \delta(E - E_i)$ に興味がない。吸収スペクトルを支配するものは遷移モーメント $\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ のエネルギー依存性である。この遷移モーメントについてよく $\langle \psi_f | \mathbf{r} | \psi_i \rangle$ は着目するイオンの固有状態を求めて、これを計算してみる以外に手のつけようがない。

ところで、一般に原子(またはイオン)内の電子に対する Schrödinger 方程式は

$$\left[\sum_i \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i} \right) + \sum_{i < j} \frac{e^2}{r_{ij}} \right] \Psi = E \Psi \quad (3)$$

のように書ける。この方程式は電子間相互作用 $\sum_{i < j} e^2/r_{ij}$ の存在のために解析的には解くことができない。そこで、我々は中心力場モデルを採用することにする。つまり電子間相互作用

用も含めて、1個の電子に働くポテンシャルを中心対称とする。このように平均化された球対称ポテンシャルのみがある場合は(3)式は各電子の座標に関し変数分離型となり、問題は

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V(r) \right) \psi(\vec{r}) = E \psi(\vec{r}) \quad (4)$$

という一体力問題を解くことに帰着する。ここで $V(r)$ は平均化されたポテンシャルである。

(4)式の解を

$$\psi = \psi_{nlms}(\vec{r}, \sigma) = \frac{P_{nl}(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \chi_s(\sigma) \quad (5)$$

とおけば、スフェリカル関数 $\chi_s(\sigma)$ による多重項の形成の問題を考えないことにすれば、座標 (θ, φ) に関する部分の答はよく知られており^{*}

(4)式は

$$\frac{d^2 P_{nl}(r)}{dr^2} - \left[V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \right] P_{nl}(r) + \frac{2m}{\hbar^2} (E - \epsilon_l) P_{nl}(r) = 0 \quad (6)$$

* $Y_{lm}(\theta, \varphi)$ は次のような球調和関数で与えられる

$$Y_{lm}(\theta, \varphi) = \left[\frac{2l+1}{4\pi} \cdot \frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!} \right]^{1/2} P_l^m(\cos\theta) e^{i'm\varphi}$$

ただし $P_l^m(\cos\theta)$ はルジャンドル関数である。

という方程式を解く問題に帰着する。今(6)式の第2項を

$$U(r) = V(r) + \frac{\hbar^2}{2m} \frac{l(l+1)}{r^2} \quad (17)$$

とおけば、(6)式は

$$\frac{1}{P_{nl}(r)} \frac{d(P_{nl}(r))}{dr} = U(r) - \frac{2m}{\hbar^2} E \quad (18)$$

となる。この方程式の解が束縛状態となったり、連続状態となったりし、またその場合に $P_{nl}(r)$ がエッセルギーにどのような依存するかなどは関数 $U(r)$ によって定まる。ここで軌道運動による遠心力のポテンシャルは $\vec{L}^2/2mr^2$ で与えられるから、 $\vec{L}^2 = l(l+1)\hbar^2$ であることとを思い出すと勿論、関数 $U(r)$ は平均的な引力ポテンシャルと遠心力ポテンシャル(斥力)の和になり、その値は二者の競争関係によって定まっていることがわかる。

さて(8)式で与えられるような状態が、束縛状態であったとしよう。そのような束縛準位の一つが電子によって占められてゐるもの

とし、他の一つが占められていなければ、このような2つの一電子準位の間の遷移として前述の吸収端近傍の線状吸収を説明することが出て来るのである。実験で観測される価電子のエネルギー状態、つまりリドハルグ系列はリドハルグの公式

$$\epsilon_n^{(u)} = \epsilon_\infty^{(u)} - \frac{R}{(n-\mu)^2} \quad (9)$$

$$n = 2, 3 \dots \text{etc.}$$

であらわせる。ここに $\epsilon_\infty^{(u)}$ は関連する電子のイオニ化エネルギー、 R はリドハルグ定数、 μ は量子欠損である。それで価電子のスペクトルに対しては、上式にあらわれるいわゆる量子欠損 μ が理論的に説明できればよい。これはハートリーによってなされ(8)式の解が実験事実をよく説明することから示されている。しかし、極紫外域の浅い内殻準位のスペクトルに対しては必ずしもそうではない。もっと具体的に言うならば本研究にあらわれる線状吸収スペクトルの場合、(8)式で与えられる2

つの一電子準位間の遷移として説明することに
 ほどきない。我々は問題をもっと多体的に扱
 わねばならないのである。このような場合、
 励起によって生じた内殻正孔と励起された電
 子の間の交換エネルギーなどは、ふつう想像
 するよりも可成大きくなっている。

次に(8)式の解を連続吸収を説明するため
 に用いようとするとき、さらに矛盾が目立つよ
 うになる。一般に、過去においては、原子の
 エネルギー状態のうち束縛状態($E < 0$)に
 ついては比較的計算がなされていいると言っ
 てよいが、連続状態($E > 0$)に対しては、
 理論研究は現在発展中である。

まず(8)式を解くのに、(7)式にあてられる
 ポテンシャルが内殻電子に対して

$$V(r) = \frac{(Z-s)e^2}{r} + V_0 \quad (10)$$

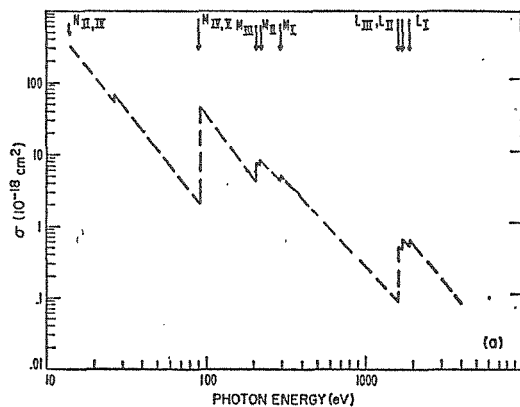
としよう。これは水素状原子のポテンシャルであ
 ると仮定することができると考えよう。その時(8)式
 から得られる束縛状態の固有値は

$$E_{nl} = - \frac{(Z-s)^2}{(n-\mu)^2} \cdot \frac{mc^4}{2h^2} + V_0 \quad (11)$$

となる。この束縛状態から連続状態への遷移による光吸収(連続吸収)は

$$I(E)_{nl \rightarrow \epsilon'l'} \propto E^{-1-\frac{1}{2}} \quad (12)$$

のように近似されるので^{*}), 連続スワットルを $\log - \log$ プロットすると図1に示すように,



鋸歯状になる。内殻電子の電離エネルギーに相当する光子エネルギーの位置に急峻な立ち上がりが生じ、い

図1 水素状模型による $\log - \log$ の異なる内殻の吸収スワットル 殻に対応して、いくつかの立ち上がりがあり鋸歯状のプロファイルを示す。エネルギーの高いX線領域 ($E > 1000 \text{ eV}$) では吸収曲線は傾向としてほぼ図1のようになり、その近似としての水素状近似は、吸収

* 水素状原子に対して問題は解析的に正確に解けている。また解析的に答が求まるのは水素原子に対してのみである。

の過程を説明するより近似であるといえる。

しかし吸収スペクトルを詳しく眺めるととくに、極紫外、軟X線領域での内殻吸収の吸収端近傍では、水素状近似から大きくずれてくる。これは現実の原子、とりわけ多電子原子ではポテンシャルをクーロン形であるとして仮定することを実際的でなくなるからである。このような場合に対する典型的例としてArのスペクトルを図2に示す。図において、縦軸には吸収断面積、横軸には光子エネルギー対数値でプロットしてある。エネルギーの高リクスペクトル(1s電子のスペクトル)は水素状近似である破線によくのっている。2s, 2p電子のスペクトルである L_{II} , L_{III} スペクトルも水素状近似から大きくずれていることばない。しかし $E < 300 \text{ eV}$ の領域のスペクトルでは水素状近似からのずれは決定的である。

現実の原子では、原子核からのポテンシャルは注目した電子よりも内側にある電子によっ

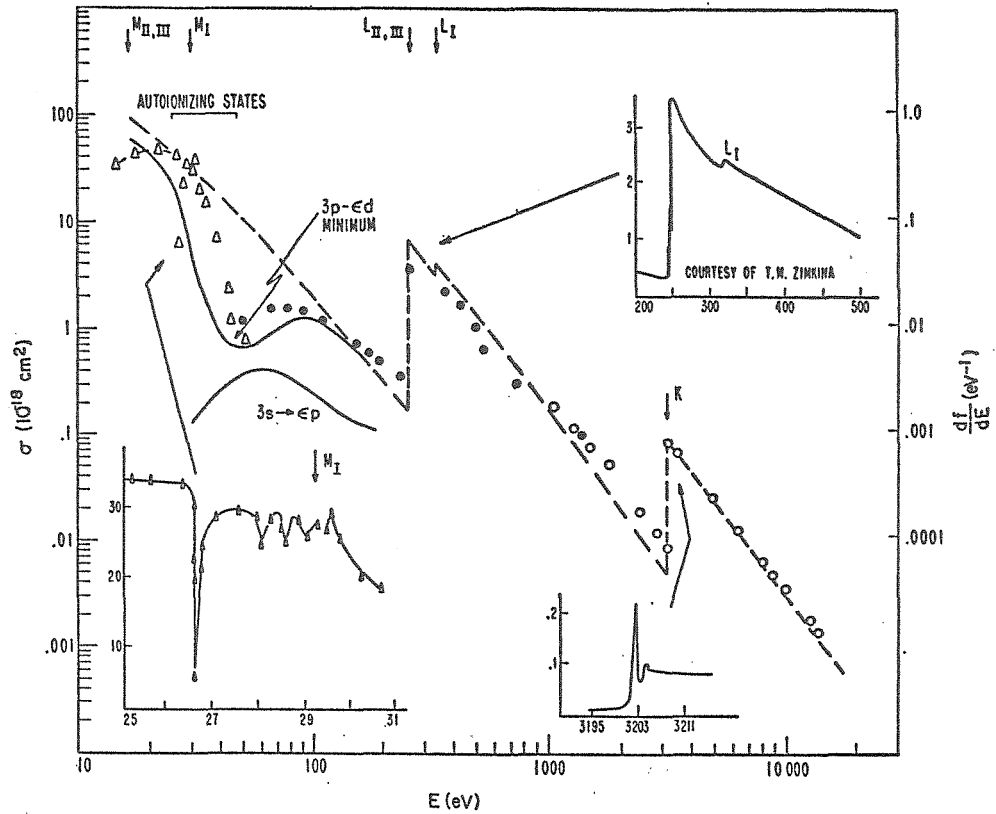


図 2 | Ar の吸収スペクトル : $---$ 水素状近似
 $—$ 電子模型 (Herman-Skillman の計算に
 ポテンシャルを用いた), Δ , \circ 実験値

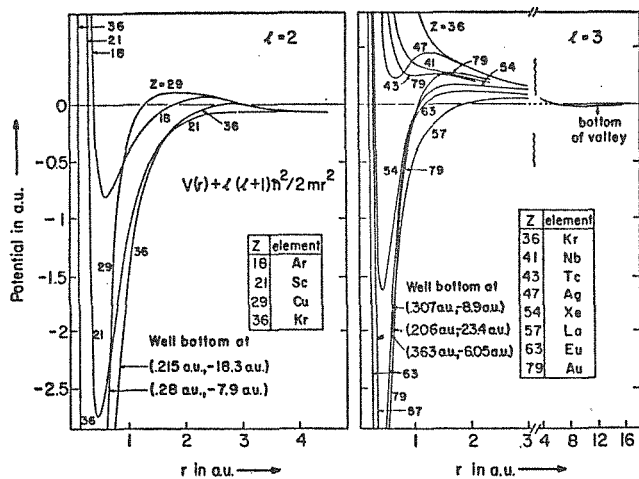


図 3 | $l=2, 3$
 に対する有効ポ
 テンシャル $V(r)$ の形,

て遮蔽されるし、外側の電子によるクーロニ
 斥力をも考えなければならぬ。この様な効
 果は粗い近似では(4)式のポテンシャルで表
 わしてよい。即ち内側電子による遮蔽を S 、
 外側の電子の効果を V_0 であらわす。しかし内
 殻電子に対しては、これでは粗すぎる。以上
 の事項を考慮してもっと適当な一電子ポテ
 ニシャルを考え、より実験事実をうまく説明す
 る方法がいくつか提案されている。その典型
 的な例はThomas-Fermiの統計的に求められる
 ポテンシャル、Hartree-Fock-Slaterによる
 自己無撞着なポテンシャルである。このよう
 な一電子ポテンシャル $V(r)$ を用いて計算した
 有効ポテンシャル $U(r)$ (4)式で与えられる)
 の形を図3に示す⁸⁾。この図を見ると、原子核
 からの引力ポテンシャルと遠心力による反跳
 ポテンシャルにより、有効ポテンシャル $U(r)$
 は2つの谷をもつ構造になっている。

さて我々の問題において吸収スペクトルの形状，即ち吸収強度のエネルギー依存性を与えるのは(1)式における遷移モーメントであり，それを支配するのは，(8)式の解を用いた次のような積分の絶対値の自乗である。

$$|R_{m \rightarrow m'}|^2 = \left| \int P_{n'l'}^* \cdot P_{nl} \cdot r \, dr \right|^2 \quad (13)$$

我々は今，連続状態 l の遷移を考えているわけであり，積分 $R_{m \rightarrow m'}$ の値をエネルギーの関数として眺める。そのときあるエネルギーのところで符号を反転したとすると，そこでは， $|R_{m \rightarrow m'}|^2 = 0$ となって吸収スペクトルには極小点があられる。このような極小が図2にはあらわれている。また，(7)式の有効ポテンシャルは遠心力ポテンシャルによる反拗のため図3に示したように2つの谷をばさんでピークがある^{*})。 $r < 1$ にある谷によって作られる束縛状態 ($E < 0$) から連続状態 ($E > 0$) に励起される電子は，このポテンシャルの山を越えられないと，原子の系外に飛び出す確

*) 図3では浅い方の谷の存在が，この谷のむかし法1) のでよくみえたりが $r \rightarrow \infty$ で $V(r) \rightarrow 0$ であることを考えれば， $V(r) < 0$ の領域が図に示されたような形で存在する限り谷は必ず存在していることが理解される。

率は低く、従って、この結果として、このよ
 うな連続状態への遷移に対する遷移モーメン
 トは小さくなる。その効果は遠心力項が大き
 いほど、つまり l の値が大きいかほど大きい。
 吸収スヤクトルでは連続吸収の立ち上りのとこ
 ろで水素状スヤクトルに見られるステップ状
 の大きな立ち上りが見られなくなり、
 吸収係数そのものが小さい。それに続く吸収
 のスヤクトル形状は高エネルギー側に向って
 ゆるやかに増大するようになるものとなり、この
 ような形状は *delayed edge* と呼ばれている。
 また $P_{ne}(r)$ と $P_{ee'}(r)$ の重なりが $E > 0$ に対
 して、 $E \sim 0$ で大きくなっていることがある。
 その時は $E \sim 0$ のところの比較的エネルギー
 の狭い領域で $|R_{ne \rightarrow ee'}|^2$ が大きくなり、さ
 らにエネルギーが大きくなってこの領域から、
 はみ出すにつれて $P_{ne}(r)$ と $P_{ee'}(r)$ の重なりが
 マックスに近づいて、積分 $R_{ne \rightarrow ee'}$ は符号を反
 転する。従って吸収スヤクトルは束縛準位の
 系列端のところで比較的狭い極大を形成する。

このようなスワクトルの典型的例はアルカリ原子の場合にみられるが、その様子を図4に示した。この種の話は一般的に成立する訳では

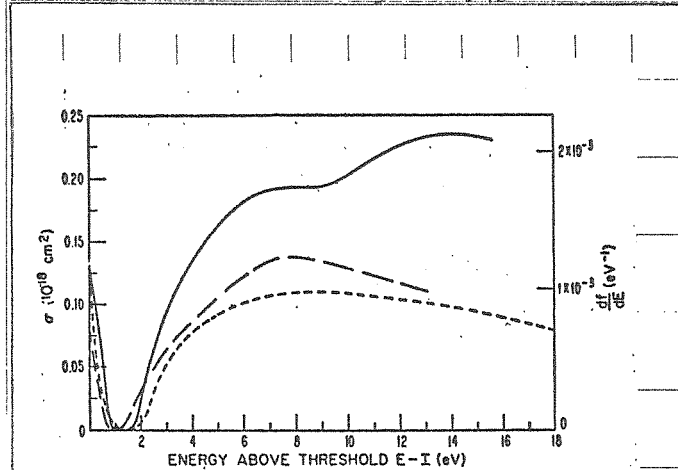


図4 Naの紫外光吸収

— 測定値 — 計算値

1 eV付近は極小値が見られる。

はなく、 $P_{ne}(r)$ と $P_{ee'}(r)$ の重なりがこのような状況になるための条件があるのであるかとこれについてはこのでは立ち入りな

こととする。このようにことが実現してゐるときには(8)式の解としての $P_{ee'}(r)$ が、 $E \geq 0$ の狭い領域内で同じ(8)式の解としての $E < 0$ の束縛状態 $P_{ne}(r)$ とその r 依存性がよく似ており、極めて粗い言うをすれば

$$P_{ne}(r) \approx \alpha P_{ee'} \quad (14)$$

とも思えるわけであり、我々の系は $E \geq 0$ のところに仮想的な束縛状態をもっているように

ともできる。このとき $E \approx 0$ のところに生ずる吸収ピークは、この仮想的束縛状態と、 $E_{n_0} < 0$ なる真の束縛状態との共鳴効果によるという見えもできるので、原子核の γ 線吸収の場合にみられる同様の現象に対する名称を借用し、このピークは巨大共鳴 (giant resonance) と呼ばれている。²⁾

固体の軟 X 線領域の吸収スペクトルで $n > l + 1$ の条件に合う内殻に属する電子による吸収スペクトルは巾の広い強い吸収帯が吸収端から高エネルギー側に見られる^{2,3)}。その形状は単に伝導帯の状態密度と反映したスペクトルであるとしては説明がむずかしく、稀ガスのような自由原子にみられる同様の巨大吸収との対比から、これを固体中での巨大吸収と呼んでいる。固体の巨大吸収が固体的な効果を反映していると言うよりはむしろ、その内殻電子の属している原子の自由原子としての性格を主に反映していること如 Heansey⁶⁾ らに

よって示された。彼らは稀ガスおよび稀ガス
 固体の吸収スペクトルの測定で巨大吸収部分
 の微細構造を別にすれば、ガス、固体でほと
 んど形状が変わらないことを報告した。また
 最近では Rabe⁹⁾ が Ba の $4d$ 内殻電子による
 吸収スペクトルの測定で同様の結果を得てい
 る。

巨大吸収部分の吸収強度を理論的に計算
 し、実験と比較しようとする試みは稀ガス原
 子を中心に行なわれているが、他の原子に対
 してはほとんどなされていらない。そもそも、
 この巨大吸収は、前に述べて来た巨大共鳴や
 delayed edge とどの様に関連しているのか
 あるのか。稀ガス原子については、これまで
 述べたような一電子模型に立脚して半定量的
 に説明することができた。そこでみられるの
 は、delayed edge であり、 $|R_{nd \rightarrow el}|^2$ の大き
 な極大がそれに続いていること、積分 $R_{nd \rightarrow el}$
 の符号反転に伴って極小の存在などである。
 しかし、いかなる場合に対してもこのような

一電子近似で定量的なより一致を望むことは無理である。そもそも球対称的ではあり得ない電子間相互作用を球対称ポテンシヤルで置換してしまうことも問題である。そこで、Hartree-Fockの計算を最初から真面目に行っていくことが考えられる。このような方向での計算もいくつか行なわれているが、これまでの一電子模型による結果を大巾に変更するには至らない。このような計算では、interchannel interactionの名で呼ばれている配置間相互作用をとり入れていない。それで配置間相互作用をとり入れて計算を改良することも行なわれ始めている。さらに最初から多体的形式の計算をすすめることもされるようになり、例えば、最近ではWendin¹⁰⁾がBaの4d吸収スペクトルの巨大吸収帯を解析しRabbeの実験結果との大まかな一致を見た。このような多体的形式の計算結果は吸収スペクトルもあるがままの姿で導き出すので、よく素状近似からのずれという感覚で名付けられたdelayed

edge などという言葉は意味のないものとなる。

ところで、これまで二、三の例を除いては巨大吸収に対する解釈は、ほとんどが定性的であり、吸収帯の巾、吸収強度、形状等についての定量的な検討は極めて不満足なものとなっている。とりわけ固体の巨大吸収についての固体効果の影響に関する議論はあまり進展していない¹⁾。 $n > l + 1$ の条件を満たす内殻電子による吸収スペクトルであつても、専ら巨大吸収に重畳している微細構造、とくに吸収端近傍の吸収曲線の山あるいは谷を抽出して、それをバンド計算による伝導帯の状態密度曲線、あるいは波数ベクトル \vec{k} 空間でのエネルギー状態図 ($E-k$ diagram) と比較してゐるのみである。固体に対しても、自由原子に対してなしたような近似で考えてもよからうという見解が Toyozawa によつて出されてゐる²⁾。彼は励起された連続状態の電子を OPW (直交化された平面波) で近似するに

とにより、バント計算の時に生ずるポテンシ
ヤル打消しに対応する振動子強度の打消しが
起ることを示し、これによって巨大吸収の出
現の可能性を示した。しかし彼の行った計
算は波動関数の単なる直交化による部分のみ
を論じている定性的なもので、実験と直接比
較しうるものではない。

このような観点に立って考えると、固体
に対しては現存する実験データの量は少ない。
本研究において局在励起の典型的例として La
 やCe の化合物の光スイトルルの測定を開始
したのは、このよりな事情による。

2-2 La, Ceの内殻電子の光学的性質に関する研究の現状

稀土類元素の4d電子の吸収スペクトル(以後4d吸収スペクトルと呼ぶ)はFomichev^{13,13)}らが1947年に測定したのが最初である。彼らはラニタニド系列の中のLaからLuに至る13種の稀土類金属についての4d吸収スペクトルを測定した。スペクトルの大まかな形はすべての稀土類で同じような傾向になる。まず吸収端近傍に弱いが、かなり尖鋭な何本かの吸収線があり、それに続いて数10eVにわたる巾の広い強い吸収帯が現われる。そして、その報告の中で彼らは尖鋭な何本かの吸収線(以後これを線状構造と呼ぶ)の半値巾が、非常にせまりので4d内殻電子が4f空準位に電移する、 $4d^1 4f^n \rightarrow 4d^0 4f^{n+1}$ による多重項スペクトルであることを示唆してゐる。彼らのデータのうち、金属La, 金属Ceのスペクトルを図4-2に示す。

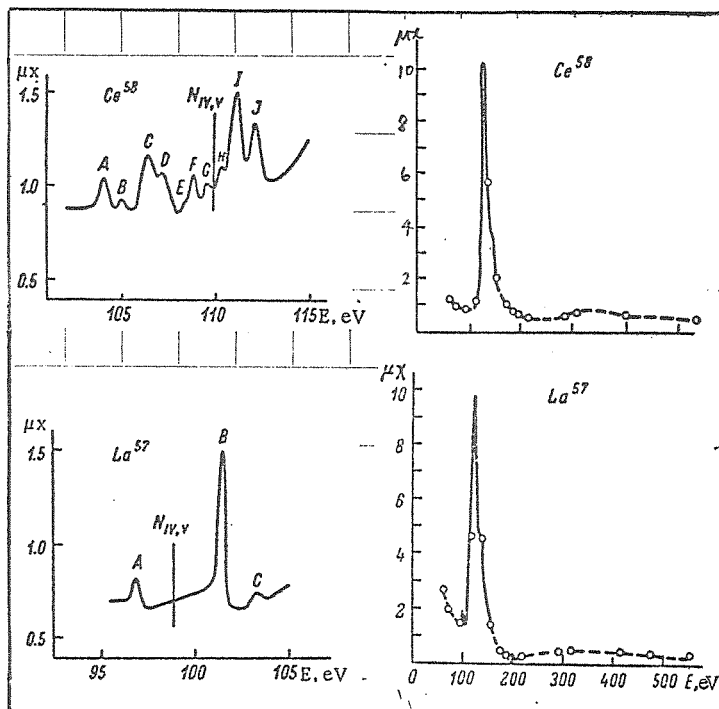


図 4-2

Fomichev⁽¹²⁾ と Zinkina⁽¹³⁾

による 金属 La,
金属 Ce の 4d 吸収スペクトル

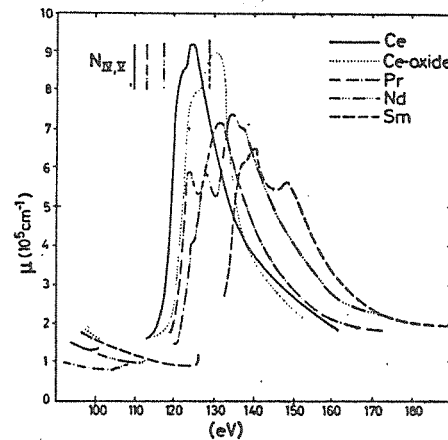
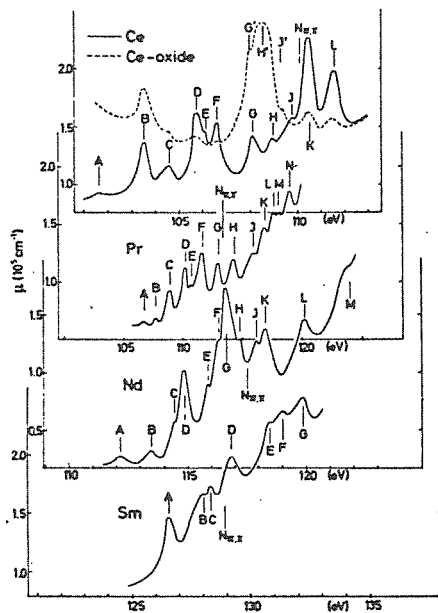
右: ○○ 単色ラシによる吸収

— 連続光源による吸収

--- 白光から予想した

吸収プロファイル

左: 吸収端近傍の
線状構造

図 4-3 Haunsel⁽¹⁴⁾ による稀土類金

属の 4d 吸収スペクトル 右: 90eV ~ 100eV

左: 吸収端近傍の拡大図

その後、1970年に Haunsel も同様の測定を行なっている。その結果を 図 4-3 に示す。彼らは電子シンクロトロン光源として Ce,

Pr, Nd, Sm の $4d$ 吸収スペクトルを定量的に測定した。その結果は Fomichev らの結果とよく一致してゐる。彼らはまた, CeO_2 の Ce の $4d$ 吸収スペクトルをも測定し, Ce 金属とばちかつたスペクトルを得, 試料が酸化してゐないことを結論した。このような実験を行なつたのは, 稀土類金属が化学的に活性であり, Haensel や Fomichev の試料が 10^{-6} Torr 台の真空中での蒸着薄膜であることを考えると, 試料の金属としての純度にかなり問題があると思われるからである。

上述の2つの実験を受けて稀土類3価イオンの $4d \rightarrow 4f$ 遷移に対する理論的解析がいくつか行なわれた。この場合, 遷移の終状態においては, 励起電子と光励起によって生じた内殻正孔の相互作用が無視し得ず, いくつかの多重項で与えられる束縛状態が見い出されることは既に述べた。このような多重項のいくつかがエネルギー的に連続状態と重なつてゐることもあり得る。そのときには, 連

続状態と束縛状態の間の配置相互作用を取
 込んだ計算を行なわなければならない。電子
 相互作用を e^2/r_{ij} と入れた状態で連続状態
 の波動関数やエネルギー固有値を求める問題
 が仲々厄介な話であるのに、このような配置
 相互作用をとり入れると問題はさらに複雑
 になる。しかし Starace¹⁷⁻²⁰⁾ は、Fano¹²⁾ によ
 って考案された計算の原理^{15,16)} に従って、稀土類金
 属のようなポテンシヤル障壁の効果が大きな
 物質の $4d$ 吸収スロウトルに対して、上述の
 ような計算を行った。彼らは $4d \rightarrow 4f$ 遷移
 が原子(イオン)内での内殻から局在した準
 位への遷移であることから、結果は固体内に
 おいても適用できるとして、Fomichev¹³⁾ や
 Hansen¹⁴⁾ の $4d$ 吸収スロウトルの測定結果
 の説明を試みている。本研究においても、得
 られた実験データと Starace の計算結果と
 の比較が行なわれる。それは巨大吸収のスロ
 ウトルに因りて、彼らの計算結果と定量的に
 比較しうるデータがこれまで存在しなかった

からである。

一方, Amusia²¹⁾や Wendin²²⁾は, 光吸収を, 振動電磁場中の原子内に存在する電子の集団的密度分布のゆらぎを励起する過程としてとらえ, 多体論的に解析した。電子数の多い重い原子では無秩序位相近似(RPA)を用い, 光吸収スペクトルを理論的に計算している。稀ガスの内殻光吸収に対する Amusia²¹⁾の計算結果や最近 Wendin¹⁰⁾が報告した Ba の 4d 吸収スペクトルについての解析は, 実験結果と良好一致を示している。この RPA を用いた式を, La^{3+} の 4d \rightarrow 4f 吸収に適用した。

Starace の計算結果は, 前に述べた配置間相互作用による手法同様に, 線状構造の吸収線のエネルギー位置をよく説明する。

固体の 4d 吸収スペクトルでは, もう一つの問題点が指摘された。金属の場合に, 一体論的バンド描像に従って考えると, Fermi 分布に従って電子が伝導帯の途中まで満たされており, 禁止帯が存在しない。それで内殻

電子による光吸収スペクトルには、その内殻
 の結合エネルギー、すなわち Fermi 準位に相
 当する光子エネルギーの位置に急峻な立上り
 が見られる筈である。ところが稀土類金属で
 は明確な Fermi 端が見られない。さらに、本
 研究で明らかになるように、線状構造が金
 属であるにもかかわらず実験的に求めた
 Fermi 準位より低エネルギー側に出現する。
 Kotani と Toyozawa²⁴⁾ はこのような金属の吸収
 スペクトルにおける明確な Fermi 端の欠落と
 尖鋭な吸収線（これまでの議論では束縛状態
 への遷移と呼んだものに対応する）の存在に
 注目した。そして、不完全殻を有する金属に
 おいて Fermi 準位に接近した空の局在準位（
 不完全殻の空の準位）が、内殻に正孔を作っ
 た時の緩和により Fermi 準位より下に降る場
 合の光吸収スペクトルの吸収端近傍の形状を
 予想している。彼らは伝導帯内に埋込まれた
 局在準位をもつイオニによって伝導電子が散
 られることにより、Fermi 準位の近傍にあ

る伝導電子の寿命が非常に短かくなり、そのために Fermi 端がぼやけることや、吸収線の形状が高エネルギー側へ尾を引く発散形になることを示した。

2-3 X線光電子スペクトルに

おける内殻準位線分裂

X線光電子分光 (XPS: X-ray photoelectron spectroscopy) は物質に単色のX線を照射し、このX線と物質との相互作用によって物質外に放出された電子の運動エネルギーを分析する作業である。光のエネルギーをもつ一個の光子で E_B という結合エネルギーをもつ一個の電子が励起されるとき、放出される電子の運動エネルギー E_k は、エネルギー保存則によつて、

$$E_k = h\nu - E_B - \phi \quad (15)$$

で与えられる。ここで ϕ は仕事関数である。結合エネルギー E_B は考えている全系の電子数を N とするとき

$$E_B = E(N) - E(N-1) \quad (16)$$

で与えられる。 $E(N)$ は N 電子系の全エネルギー

ギーの値である。全エネルギー $E(N)$ と $E(N-1)$ がともな個々の電子のエネルギーの単純な和であり、一個電子を除くことによつて残された他の電子の個々のエネルギー状態が変化しないという、いわゆる Koopmans の定理が成立するような場合には、

$$E(N) = \sum_{i=1}^N E_i, \quad E(N-1) = \sum_{i=1}^{k-1} E_i + \sum_{i=k+1}^N E_i \quad (17)$$

なる関係から k 番目の電子の結合エネルギー E_B は

$$E_B = E_k \quad (18)$$

となる。

これまでに得られた XPS スペクトルは、大まかには、上述の考えで説明出来る。放出された電子のエネルギースペクトルには、原子内の離散的な内殻準位の結合エネルギーに相当する位置に出る内殻準位線と呼ばれるピークと、価電子帯から放出された電子による価電子帯スペクトルがある。実際に測定され

たスペクトルには、その他にも外的要因によ
 るピークが存在する。外的要因によるピーク
 としては $Mg\ K\alpha_{12}$ 線、あるいは $Al\ K\alpha_{12}$ 線と
 呼ばれる特性X線を励起光として用い、同時
 に放射されている連続X線の強度が弱いため
 に、これらの特性線をそのまま単色線とみ
 なし、とくに単色化を行なうことをしない場
 合に、 Mg あるいは Al の弱い $K\alpha_{34}$ 特性線によ
 って励起された電子によるピークが出現する。
 これを $K\alpha_{34}$ サテライトと言う。さらに試料面
 についた炭素、酸素等の汚染物質からのピー
 クも観測される。ところで、そのようなピー
 クはXPSで調べようとする物質に対して本
 質的ではないので、ここではこれらの外的要
 因によるピークを除いて、問題の物質の内的
 要因によるピークのみを考える。外的要因に
 よるピークを除外しても、内殻準位線および
 価電子によるスペクトルの外、さらにピーク
 が存在している。

内殻準位線以外のピークとしては、Auger

線とエネルギー損失ピークがあらわれる。内
 殻に作られた正孔が消滅するときに、光子の
 放射が起るかわりに、別の内殻電子が一個励
 起され物質外に放出されるのが Auger 効果で
 ある。Auger 線はこのよき Auger 電子に
 よるピークで、そのエネルギーは内殻準位間
 のエネルギー差により決まるので励起光子
 (X線)のエネルギーを変えても運動エネル
 ギーが変化しないことから容易に判定出来る。
 光電子や Auger 電子として高いエネルギーに
 励起された電子は、物質外に放出されるまで、
 物質中でその物質を構成する他の電子や、格
 子振動によって散乱を受けエネルギーを損失
 する。このエネルギー損失した電子によるピ
 ークをエネルギー損失ピークという。もっと
 も代表的な例は金属におけるプラズマ損失ス
 ペクトルである。これは、励起電子が金属固
 体中を通過するとき、プラズマ振動を励起し、
 そのエネルギー分だけ損失を受けるときによ
 って運動エネルギーを失った電子によるピー

クである。エネルギー損失ピークの特徴は、
多少の形状のちがいはあるが、各内殻準位線
Auger 線に共通に現われることである。

ところで、内殻準位線が何本かに分裂し
ている例が、しばしば観測されている。分裂
の様子は、通常一本の強いピーク(主線)に
何本かの弱いピークが付随したようなもので、
その弱いピークをサテライトと呼んでいる。

内殻準位線がサテライトを伴う現象は内殻
準位線分裂、または単に内殻分裂(core splitting)
と呼ばれている。内殻分裂は遷移金属化合物
を始め種々の物質の内殻準位線に多く観測さ
れている。これまで XPS スペクトルを一個
の光子で一個の電子を励起する場合につけて
説明してきたが、その他にも一個の光子が二
個の電子を同時に励起したり、さらに高次の
複雑な励起過程が物質中で起こり得る。また
電子が励起され、あるいは放出された終状態
において、残された他の電子が始状態と同じ
であるとは言えななり場合もあり、その場合は

koopmansの定理で単純に取扱うことは出来ない。光励起の終状態においては、電子は再配置される。観測されるスペクトルを正しく説明するためには、このような緩和された状態を考えなければならぬ。内殻分裂の原因は、物質と場合によって種々あり、これまでは以下に述べるようないくつかの解釈が提案されている。

FadleyとShirley²⁵⁾は化合物中のMnおよびFeの3p, 3s準位の内殻分裂が、遷移金属の不完全3d殻の対電子のスピンと3p空孔(あるいは3s空孔)のスピンとの多重項結合によって生ずる多重項分裂であると説明した。このような多重項分裂は稀土類化合物の稀土類金属の4s, 5s準位線にも見られる。^{26, 27)}

Van Vleckの定理によって分裂の大きさを求めると、稀土類金属の5s線では測定値とほぼ一致し、また4s線では計算値が実験値の2倍になった。同様にして遷移金属(Mn)の3s線についても計算すると、稀土類金属の

4S 線の場合と同じように実験値の2倍になる。 Mn^{2+} の3S 準位線の分裂に対して Bagdas²⁸⁾ はM殻($m=3$)内での12個の電子配置のうち、 4S あるいは 5S という遷移許容によって到達できるスเปクトル項を生ずる電子配置を調べ、その間の配置間相互作用を考えた。結果は前述のVan Vleckの定理によるものより、もっと実験値に近い値を得、さらに別の弱いサテライトの存在を示した。この Mn^{3+} の3S 線の新しいサテライトは Kowalczyk²⁹⁾ によって実験的に確かめられている。最近 Asada は遷移金属ハライドの遷移金属3P 準位線を似たような立場から扱って、Okuzawaの実験結果とよく一致を得ている。

アルカリハライドのアルカリ金属の3S 線あるいは4S 線に見られる分裂は、アルカリイオンに不完成殻が無いので多重項結合によって説明出来ない。このサテライトについて Wertheim と Rosencwaig³⁰⁾ は配置間相互作用によって生ずる同対称性をもつエネルギー

一の接近したいくつかの電子配置への遷移によるとした。 $RbCl$ の例で考えると、 Rb^+ の4S準位線には4S電子を一個除いた $4s^1 4p^6 ({}^2S)$ およびこれと同じ対称性をもつ $4s^2 4p^4 5s^1 ({}^2S)$ が配置間相互作用によって混合し、2本の線があらわれる。

さきにRosenblawig³¹⁾は遷移金属フック物の遷移金属の2P準位線のサテライトに対し別な解釈を与えた。2P電子が励起される時、同時に3d電子が4Sあるいは4P準位に励起されるとして、3d \rightarrow 4Sおよび3d \rightarrow 4P遷移に必要なエネルギーを見積った。その値と測定されたスペクトルを比べると、3d \rightarrow 4S遷移に相当するエネルギーをけずれた位置にピークが現われる。また、このピークの2P主線に対する強度比がd電子の数によって変化し、 Co^{2+} では強く、 Mn^{2+} になると弱くなる。それでこのピークを2P電子の光励起に伴う3d \rightarrow 4S遷移の同時励起によるサテライトであると結論した。このよう

な過程は electron shake-up と呼ばれている。
 しかしその後、Wallbank³²⁾ は 3d 電子が存在
 しない Sc^{3+} , Ti^{4+} の 2p 準位線にもサテライ
 トが存在することに思い出した。前述のよ
 うな electron shake-up 説では d^0 である Sc^{3+} ,
 Ti^{4+} にはサテライトが無いはずである。それ
 で彼らは、そのサテライトが配位子によつて強
 度が変わっていることを合せて考え、配位子
 の電子が金属の空の 3d 準位へ遷移するた
 めに生ずるサテライトであると述べた。

Carlson³³⁾ は稀ガスについて内殻に正
 孔を生じたとき同時に他の内殻の電子が連続
 状態に電離される Shake-off の確率を計算し
 ている。Shake-up もこれと同じ思想³⁴⁾ による
 ものである。Shake-off の場合には Shake-up
 とは異なり中の広い連続スペクトルに存
 在するので、実際のスペクトル上で Shake-off を分離
 して同定するのは困難である。

多重項分裂、配置間相互作用、electron
 shake-up といった考えは同一イオン内での

電子の励起状態を念頭においてサテライトを説明している。Jørgensen³⁵⁾やSignorelli³⁶⁾は稀土類化合物の稀土類金属の3d準位に生ずるサテライトの強度が配位子のちがいに影響を大きく変化した、極端なものでは逆転する例さえもあることを報告した。それまで内殻分裂によるサテライトが主内殻線より強くなるという例は測定されていなり。他方内殻準位線に対する配位子の影響についてはChemical shiftあるいは準位線の巾の変化といった方面で取扱われて来た。化学結合状態によっても巾が異なってくる問題についてはCitani³⁷⁻³⁹⁾が多く実験、解析を行っている。内殻準位線の巾は内殻準位の寿命巾に依存しており、その寿命巾を決定する主たる原因はAuger過程である。Citaniらは配位子の電子をふくめたAuger過程、すなわちInteratomic Auger Process³⁷⁾というものを考え、その効果の大きさが内殻準位線の巾と直線的に関連することを見出した。その後、彼らは極性物質における内殻準位線

の中はその大部分がフォノンの多重励起³⁹⁾によるものであることを、中の温度依存性と物質依存性の実験から証明してゐる。試料の温度が上昇 ($300^{\circ}\text{K} \rightarrow 550^{\circ}\text{K}$) するとともに中は増大し、変化の割合は理論計算値とかなりよく一致し、また絶対値は95%~80%以内で一致した。

しかし、そのような効果も内殻を分裂させ、サテライトを生ずるといふものではない。配位子によって変化し、さうな前述の3つの解釈では説明し得ないサテライトを有する準位線があることが、三報告されてゐる。これらの場合、サテライトは同一原子内のみの励起過程では説明することは出来ず、配位子との相互作用、とくに価電子との相互作用を取り込んで考えなければならぬ。現在のところ遷移金属化合物³²⁾、稀土類金属化合物^{35,36)}の金属の内殻に見られる配位子依存性の強いサテライトは、不完全殻の空の準位に価電子が遷移する、いわゆる電荷移動によって生ずると

する考え^{40,41)}が有力である。

このような内殻準位線の分裂については、一度その機構についてある模型を定めると、理論計算の対象となり易い傾向がある。そのような理論計算は、関連する電子準位に対する波動関数の知識と正確にするものである。

本研究が $4d \rightarrow 4f$, $2f$ 光吸収とともに XPS をおける $4d$ 準位の分裂の問題を扱うのも、このような方面の実験データを提供するのが目的である。

第3章 実験方法

3-1 軟X線分光

軟X線吸収スペクトルを測定するには、光源、分光器、検出器が必要である。また、吸収係数を定量的に求めるには、作成した薄膜試料の厚さを知らなければならない。以下順次、本研究に用いた装置、方法について述べる。

1 光源

軟X線領域($40\text{\AA} \sim 200\text{\AA}$)で連続光源として使用することのできるのは、現在、大電力X線管とシンクロトロン放射の二つである。

通常、実験室では制動輻射X線を利用する大電力X線管を用いる。制動輻射X線の積分強度 I_B は、対陰極物質の原子番号(Z)

X線管の管電流(I_B)、電圧(V)で表わすと
 $I_B \propto V^2$ となる。連続線の強度を強くする
 ためには、原子番号の大きい物質を対陰極
 とし高電圧、大電流のX線管にすればよい。
 また、分光器の光源としてはひきけるだけ輝度
 の高い点光源に近い方が有効である。その
 ようなことを考慮した上で、次の仕様のX線
 管を製作して使用した。

・対陰極：タングステン₂モリブデン、水冷式

・管電圧および電流：8kV, 200mA

電圧安定化電源使用

・焦点の大きさ：電子焦点($2^{mm} \times 10^{mm}$)

実効焦点($2^{mm} \times 2^{mm}$)

シンクロトロン放射(SOR)は電子シ
 ンクロトロンの電子軌道から放射される強力
 な連続光である。SORはかなり良好な平行
 光なので光学素子を配置するとき長い距離を
 とっても強度の低下がほとんどない。これに
 対して通常X線管からのX線は発散光なので
 単純に距離を伸ばすと大巾に光の強度が落ち

る。そこでX線管を用いるときは、この点について十分配慮しなければならない。本研究では後述するように反射鏡を用いてその欠点を補っている。S/Rは強度が強いので高分解能の測定を行うことが容易である。スリットの巾をせまくし分光器の分解能を上げると同時に、S/R比が良いのでそれによっても実質的に分解能が向上する。

2 分光器

軟X線領域で回折格子を用いた分光システムとして、斜入射形のローランドマウントがよくつかわれる。その場合、斜入射分光器では入射スリットと出射スリットの両方を完全に固定した機構は考案されていらない。

(a) 変形ポター型軟X線単色計

ポター型は出射スリット固定の機構の分光器としてなもっとも一般的なものである。原理図と図5に示す。ローランド円の半径を

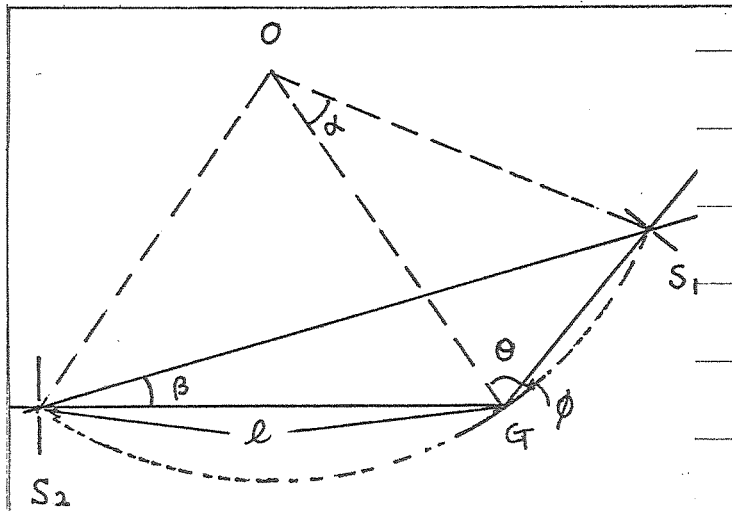


図5 Vodar型単色計の原理

S_1 : 入射スリット, S_2 : 出射スリット, G : 回折格子

るのて $\beta = \alpha/2$ となり β もまた一定である。よって $\overline{S_1 S_2}$ と $\overline{S_2 G}$ のなす角はつねに一定となる。従ってこのような配置によって, S_2 が固定で出射光の方向が常に一定となるような光が得られる。波長の掃引は l を変えることにより行われる。このとき回折格子の定数を D とすると, l と波長 λ の関係は

$$\lambda = D \cos \phi - \frac{D}{d} \sqrt{D^2 - l^2} \quad (19)$$

で与えられる。本研究で用いた軟X線単色計は基本的に上述の機構であるが, 入射角を

変えるとき、機械的に簡単に変更出来るように Burrows が提案した構造になっている。

この単色計には大電力 X 線管を光源として用いた。図 6 に示したように球面回折格子だけの分光系では出射スリット S_2 を出た後の光は縦方向、横方向ともに発散する。そのため出射スリットより後方で吸収測定をやる場合、このままでは単位面積あたりの光の強度が弱くなる。そこでこのような発散をふせぐために光源と入射スリットの間にトロイダルミラー、出射スリットと検出器の間に球面ミラーを配置する。図 7 にこれらの配置と光束の様子を概念的に示す。まずトロイダルミラー M_1 で光束は縦方向にほぼ平行光束となる。そして出射スリット S_2 を出た後、球面ミラー M_2 で検出器側の窓上にしぼられる。こうすることによって光の強度を弱めることなく検出器を出射スリットから離すことが出来る。理想的な条件では検出器によって観測される光の強度は約 2 桁強くなるが、光源 K のひろ

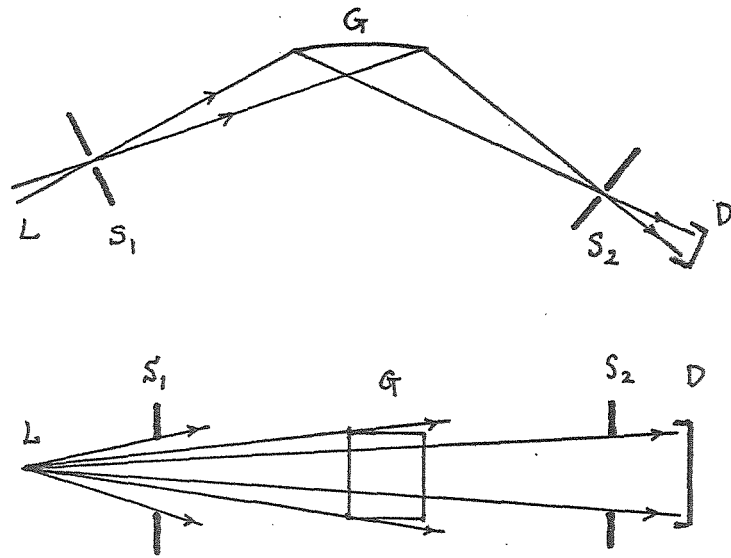


図6 通常の分光系での光の発散
の状態

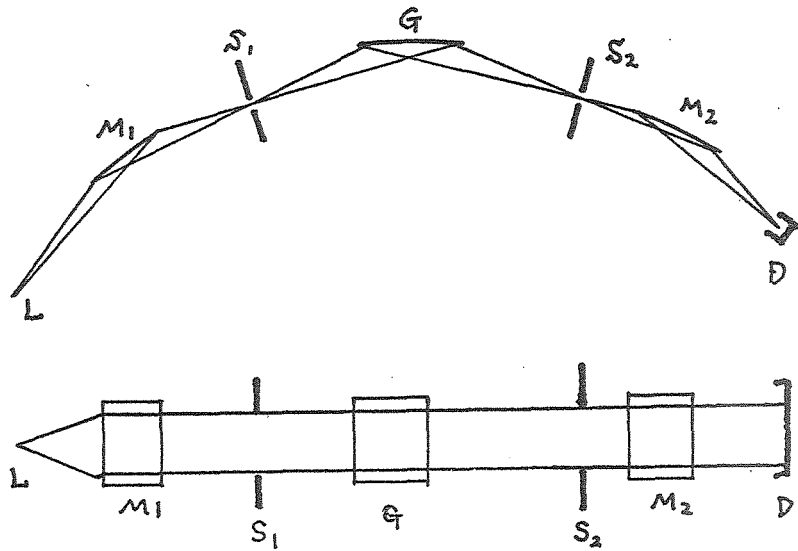
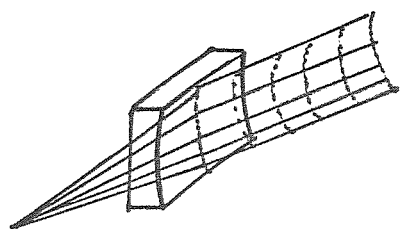


図7 M_1 :凹面鏡、 M_2 :凸面鏡を用いたときの光の進み方

かり、 M_1 の反射面の不完全性、 M_1 で反射された



光に対してスリット S_1

が直線であること(図

8)、さらに M_1 , M_2 の

反射による光の減衰等

によって実際の測定で

は図6のようなミステ

図8 トリダルミラーは 4の数倍にしかならな

よる光のまがり。 1)。しかし図6では光

が検出器の窓に全部入るためには S_2D が非常

にみじかくなければならないのに対し、図7

では M_2D はかなり長くなる(本研究で用いた

装置では約40 cm)ので使用上の便利さは数

段勝っている。又、 M_1 , M_2 と2つのミラーを

用いることによって、短波長の光がカットさ

れスペクトルに重なる高次光の影響をかなり

小さくすることが出来る。これもミラーを

使う一つの重要な利得である。

変形ポグー型単色計での光の強度は、

ガスカウンターを用い光子計数法で測定した。

軟X線領域でもっとも感度のより検出器はガスカウンタである。検出器として、他に光電子増倍管(Be-Cu光電面, 20段HTV製)チャンネル型電子増倍管(チャンネルロ[®] Bendex社製)を用いたが、感度はガスカウンタの数の1程度である。さらにBe-Cuホトマルは、本研究での測定領域附近の感度にBeによる構造があるので検出器としては適当でない。検出器で電流に変換された光の強度を測定する方法にはパルス法(光子計数法)と直流法の2つがある。直流法は入力光子を電流に変換した後直接その電流を測定する。ホトマル等で微弱光を直流法によって測定する場合、シグナルとバックグラウンドはともに直流成分なので本質的に分離することが出来ない。バックグラウンドとしては、ホトマルの暗電流、電気回路から生ずる電気ノイズ、その他外部要因による不規則ノイズ等がある。これらのバックグラウンドを除く方法としては、ホトマルの冷却による暗電流の低減、同期変

調(光チューッパ一等の機械的な変調を含む)による電気回路方式の採用が考えられている。しかし、そのようなしても現在のところ直流法で測定できる電流は 10^{-12} A程度である。

一方、パルス法ではパルス一個に対して光子一個が対応するので原理的にはどんな弱い光でも検出できる。パルス法によって測定される一つの出力パルスの大きさを0.1V(図9に示す)程度にして観測することとを可能にするには、検出器の増巾率が 10^7 ~ 10^8 あればよい。電子増倍(多段式, チャニネル型),

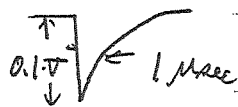


図9 パルス法による測定
一定のときの出力パルスの形状

あるいはガス増巾で 10^7 ~ 10^8 の増巾率を得るのは比較的容易である。さらにパルス法では検出器と計数の電子回路は、コニデニサー

で直流的に切りはなされているので、暗電流のような直流的なノイズ, バックグラウンドには影響されない。しかし一個のパルスの消

減にある一定の時間がかかるため(図9)不感時間が生じ、その間に入ってきた光子は計数しない。それで、あまり数多くの光子が入射する場合、即ち強い光になると強度とパルス数が比例しなくなる。その限界は入射光子数が約 10^5 個/秒程度である。計数法は光子の数が少ないときに利用される方法である。従って、光子数の統計変動を考慮しなければならぬ。統計誤差は計数量が多いほど小さくなるが、一回の測定で多く計数できないので何度もくりかえし測定し積算する。こうすると統計誤差を小さくすると同時に、光源のふらつき等のトリップがなくなることで良質のデータが得られる。

1b) 斜入射型分光写真器

東大原子核研究所の1.3 GeV電子シンクロトロンからのSORを光源とした吸収スペクトルの測定には斜入射型の分光写真器を用いた。測定の目的がスペクトルの温度依存性を調べるためなので写真法は簡単かつ有効

な方法である。SORは平行光なので試料を通過した光が乾板上に達するまでほとんど発散しない。そこで、入射平行光束を上半分、下半分に切り、室温のときは上半分、液体窒素温度の場合は下半分の光束を用いて、同じ乾板上に露光する。分光写真器のセッティングや乾板の位置を動かさないで、同一乾板上に2つの温度でのスペクトルが写るので、両者の相異を直接かつ明確に判定することが出来る。

3 試料の調製

測定した試料は LaF_3 , LaCl_3 , CeF_3 , CeCl_3 , CeBr_3 と金属La, 金属Ceである。これらはすべて市販品を使用した。 LaCl_3 , CeCl_3 , CeBr_3 は含水性なので、測定前にあらかじめ真空中で、真空度が 5×10^{-4} Torrより悪くなるような注意しながらゆっくり加熱し、水を追いつ出した。試料は真空中でタニダルポートによって加熱して蒸着し、そのまま吸収測定を行なった。蒸着の基板は、試料ホルダーに銅メッキ、又はニッケル

メッシュを張りつけ、その上にポリカーボネイトを貼り付けたものを用いた。金属 La , Ce は融点での蒸気圧が低く、抵抗体加熱で蒸着を行なうとき、抵抗体の温度を高くしなければならず、その輻射熱でポリカーボネイト基板が破壊される場合があり、厚い試料を作るのは非常に困難であった。試料の厚さは $100\text{\AA} \sim 2000\text{\AA}$ である。なお XPS 測定の場合も含水性の試料 (LaCl_3 , LaBr_3 , CeCl_3 , CeBr_3) についてはあらかじめ加熱処理を行なった。

4 膜厚測定と吸収係数

吸収スペクトルの実験で、入射光 I_0 , 透過光 I を測定したとき、それらと吸収係数 μ , 試料の厚さ x との関係は

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad (20)$$

と与えられる。これから

$$\mu = \frac{1}{x} \cdot \ln(I_0/I) \quad (21)$$

なる関係が得られる。 μ をもとめるには I_0 , I の値とともに厚さ x を知らねばならない。真空中で試料と蒸着したとき, 同時に膜厚を測定するには水晶振動子の振動数の変化を利用した膜厚計を用いた。水晶板上に蒸着された物質の厚さを dt , その密度を P とする。さて, 水晶の密度を P_0 とするとき

$$dt_0 \cdot P_0 = dt \cdot P \quad (22)$$

なる関係を満たす dt_0 が, 水晶板上に蒸着された物質に対する等価の水晶の厚さの増分となる。このときの水晶の振動数の変化を df とすると dt_0 が小さいところでは df は

$$df = K dt_0 \quad (23)$$

と与えられる。 K は水晶の軸方向によって決まる定数である。この二つの関係から

$$\frac{df}{dt} = K \frac{P}{P_0} \quad (24)$$

となる。 K および P_0 はつねに一定で $K = 2.156$

$\% / A^0$, $P_0 = 2.65$ である。よって厚さの増加による振動数の変化の割合は

$$\frac{\Delta f}{\Delta t} = 0.813 P \quad \text{又は} \quad \frac{\Delta t}{\Delta f} = \frac{1.23}{P} \quad (25)$$

と与えられる。水晶振動子膜厚計を実際用いるにあたっては L と A を使い、トランスミッターによる膜厚測定と比較して (25) 式の定数を校正した。膜厚測定に用いた試料の密度は結晶構造から計算した値を用いた。

吸収係数を正しく求めるには入射光にふくまれる高次光や散乱光の影響を除去しなければならぬ。実際の実験では、入射光 I_0 は

$$I_0 = I_1(E) + I_1'(E') + I_1''(E'') + \dots \quad (26)$$

とこの形になる。そして透過光 I は

$$I = I_1(E) e^{-\mu(E)x} + I_1'(E') e^{-\mu(E')x} + I_1''(E'') e^{-\mu(E'')x} + \dots \quad (27)$$

となるので単純に

$$\mu'(E) = \frac{1}{x} \ln(I_0/I) \quad (28)$$

としたのでは正しく吸収係数の値にはならない。正しい $\mu(E)$ を求めるにはそのようなことを考慮しなければならぬ。しかし本研究では図10のようにいくつかの厚さのちがった試料について(28)式で与えられる $\mu'(E)$ を算出し、そのスペクトルをならべて、そのグラフから外挿して $\mu(E)$ を予想した。図10に示すように厚い試料では、 μ の大きなところで真の値より小さくなる。これは高次光や散乱光は膜厚が厚くなってもあまり吸収されず $\mu'(E)$ が小さな値となるからである。

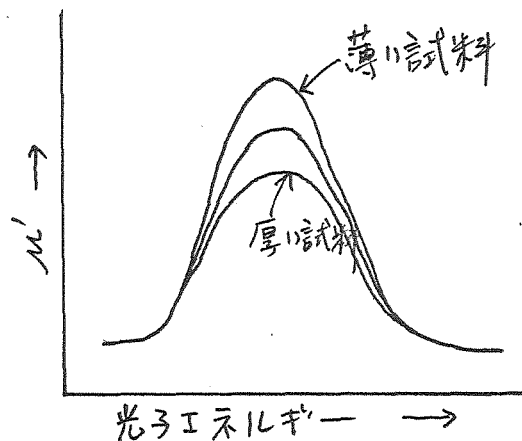


図10 (28)式で求め

た μ の値を光子エ

ネルギーを横軸にプロット

したもの。厚い試料では

μ' の大きいところでスペク

トルがずれてくる。

3-2 X線光電子分光

1 電子エネルギー分析器

光子, 電子, イオニによる励起, あるいは他の方法で物質外に放出された電子のエネルギーを分析する方法には, 大別して磁場を利用する方法と電場を利用する方法の二つがある。光電子放出^{*}の場合のように数keV以下のエネルギーの小さな電子には電場を利用した分析器が多く用いられる。電場法には阻止型と偏向型の二つのタイプの分析器がある。静電偏向型は二枚の電極の間を通過する電子の軌道が, 電極にかける電位と電子の運動エネルギーによって異なることを利用するものであり, 対向する電極の形は平板, 半球, 同心円筒と各種ある。本研究でを使用した分析器は平行平板型と完全半球型(電子軌道半径 $13 \pm \text{mm}$)の二種である。真空系は油拡散ポンプを主排気システムとするウェットバキュー

* X線光電子分光法(XPS), 極紫外光光電子分光法(UPS), として現在行なわれている光電子分光測定における励起光のエネルギーはせいぜい数keVである。

ウムであり、致達真空度は $2 \sim 5 \times 10^{-6}$ Torr であった。

スペクトルの測定は極板電圧あるいは試料と分析器の間にかけた減速電圧を変え、そのとき検出される電子の数を計数し、電圧(極板電圧あるいは減速電圧から運動エネルギーあるいは結合エネルギーに変換した値に対応している)を横軸にし、電子数を縦軸にプロットする。励起X線のエネルギーを $h\nu$ 、検出した電子の運動エネルギーを E_k 、極板電圧 V_p 、減速電圧 V_R のとき、放出された電子の結合エネルギー E_B は

$$\begin{aligned} E_B &= h\nu - E_k \\ &= h\nu - (\alpha V_p - V_R + \phi) \quad (29) \end{aligned}$$

と与えられる。ここで α 、 ϕ は分析器に固有の定数であり、通常 ϕ は仕事関数と呼ばれている。スペクトルを描くには V_p あるいは V_R を固定しておき V_R あるいは V_p を変化させる。いずれの場合にも測定は統計誤差を小さくす

るために何度もくり返して積算してゆく。積算のやり方としては手動で $V_R(V_p)$ の値とタイマーをセットして一点一点、計数記録して加算する方法があるがそれは非常に時間がかかる。そこで、電子回路を組んで自動的に走査するのが一般的である。自動的に走査するには、マルチチャネルスケーラーを使う方法とミニコンピュータを使う方法を用いた。それぞれのブロック図を図11、図12に示す。

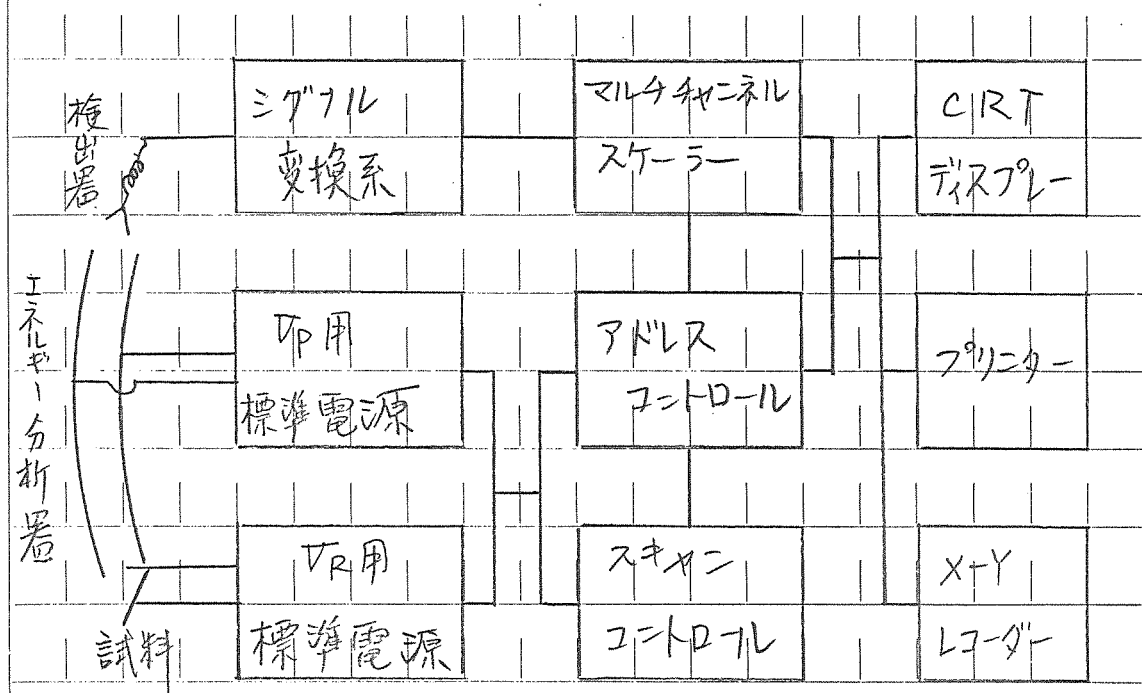


図11 マルチチャネルスケーラーによる測定のプロック図

図12 ミニ・コンピュータによる測定のブロック図

$$\begin{array}{r} x+y \\ \hline 27-27 \end{array}$$

2 結合エネルギーの決定

電子の結合エネルギーは Fermi 準位の電子を結合エネルギー ϕ として決める。金属では電子が Fermi 準位まで満たされているので、XPS によって結合エネルギー ϕ の電子を測定することは可能である。しかし、今までは測定技術の関係上、金属における Fermi 準位をはっきりと測定した例は少なかった。技術的問題の第一は分解能が小さいこと、第二は Fermi 準位附近のスペクトルに重なるバックグラウンドの影響による S/N 比の低下、第三には系の真空度が悪いために生ずる酸化物によって純粋な金属面がおおわれ、金属の Fermi 準位のスペクトルがぼやけることなどである。しかし、これらの問題は最近では徐々に解決されつつありはっきりとした Fermi 準位を見いだすことができるようになった。金属の場合はこのようにして Fermi 準位を決定することが出来るので、ここを基準として内殻準位

の結合エネルギーを求めることが出来る。一
 方絶縁物では価電子帯の上部には禁止帯が存
 在し、その中に Fermi 準位が位置するので、金
 属の様な方法で結合エネルギーを決めるこ
 とは不可能である。

そこで本研究では次のような方法で結合
 エネルギーを求めた。図13に示すように、絶
 縁物試料の上に斑点状に金を蒸着し、試料の
 内殻準位線と金の4f準位線を同時に測定し
 その相対的位置から試料の内殻準位線の結合
 エネルギーを決定した。試料上の金の Fermi 準
 位と試料の Fermi 準位は一致しており、図14
 のC) のようなスペクトルが得られる。これは
 図14のa), b)の重ね合わせと考えられるの
 で、結合エネルギー E_B は

$$E_B = E_L + E_{Au 4f} \quad (30)$$

と与えられる。 E_L は測定により知れる。また
 $E_{Au 4f}$ を既存のデータから決定すると E_B は決
 まる。このようにして結合エネルギーを決定

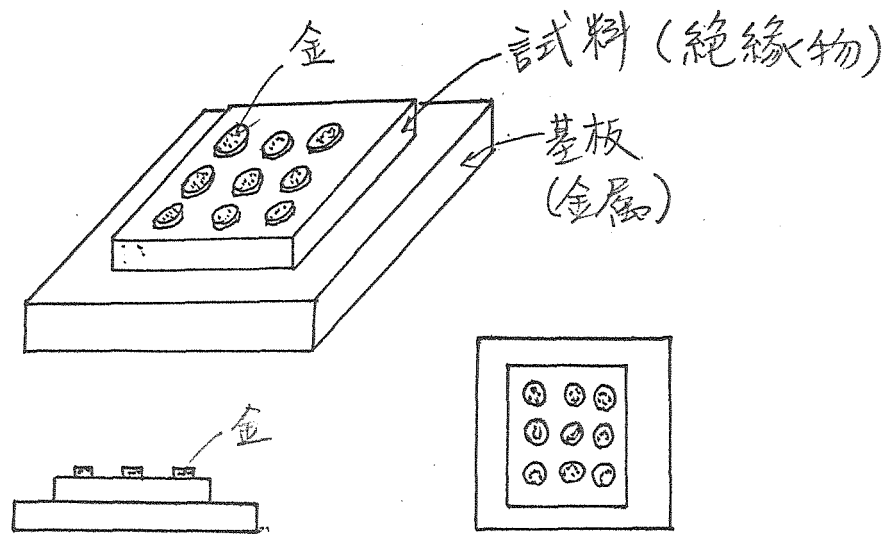


図13 金を結合エネルギーの決定に使うとき
絶縁物の上に乗せる金の様子

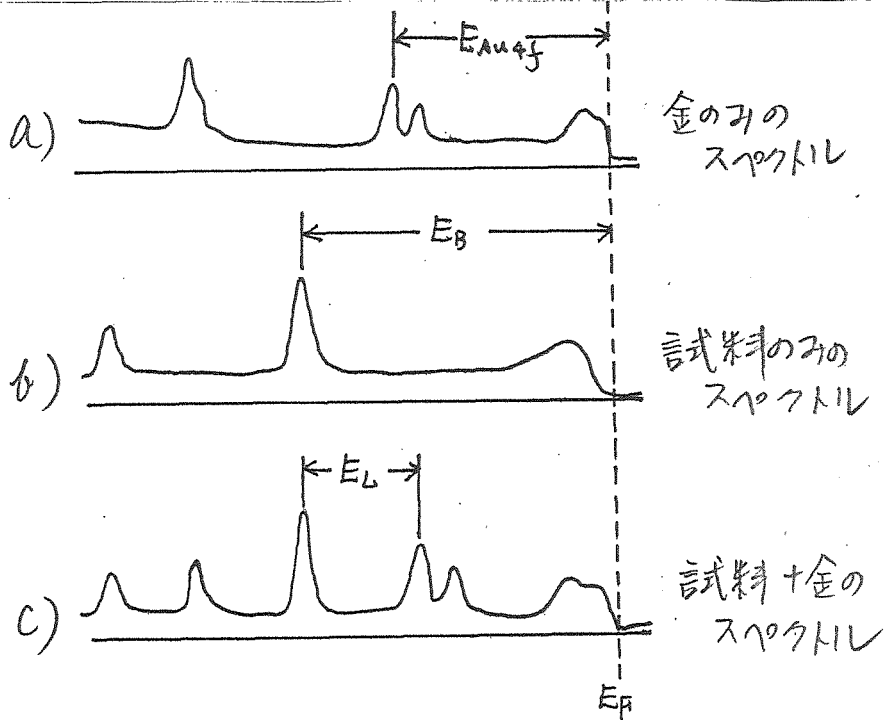
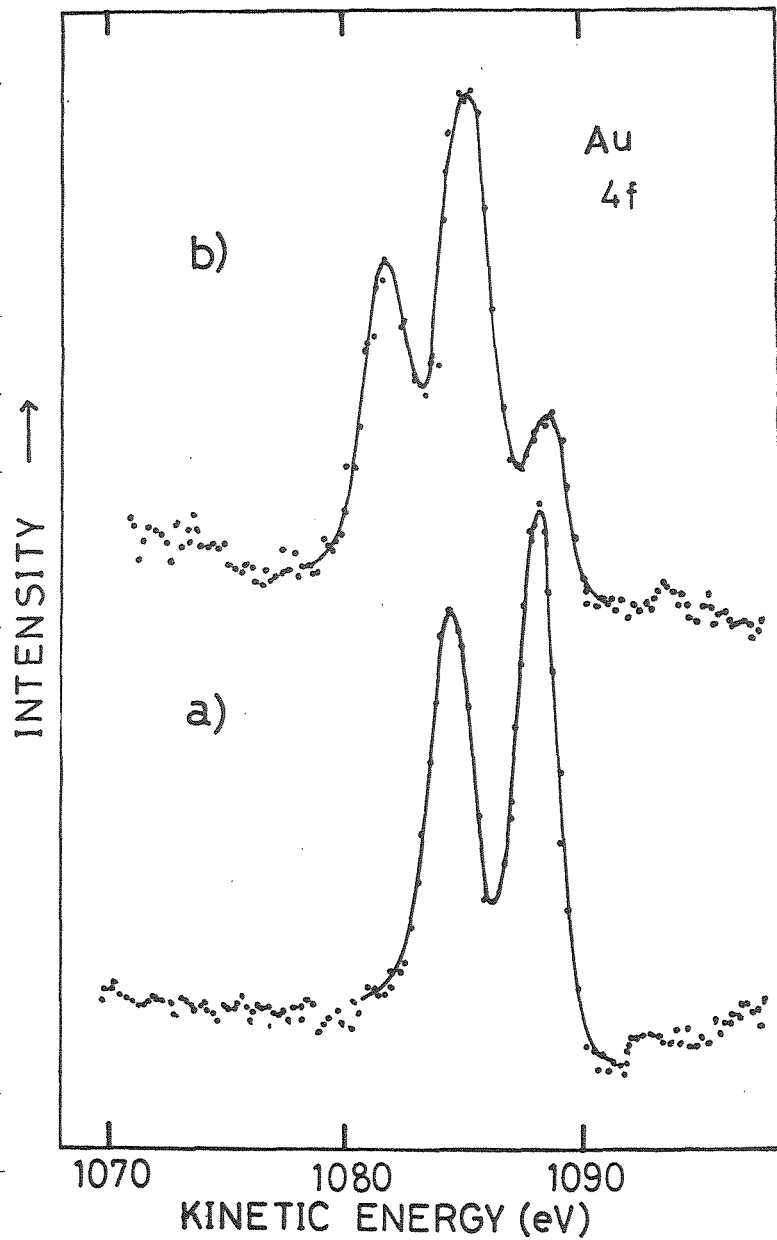


図14 結合エネルギー E_B を求める際の
各スペクトルの模式的な関係

するやり方が正しいかどうかの問題がある。例
えば図15に示すように、不注意に作成した粉
末試料では金の4f準位線は3本以
上にもなる。これは場所によって試料の厚さ
が異なり、Charge upが不均一でなりことを示
しているのだから。また蒸着した試料であっ
ても、結合エネルギーを求めるために蒸着し
た金の4f準位線が多少ゆたくなる場合があ
る。蒸着試料はほぼ一定の厚さになっている
と考えられるのでCharge upの不均一性とい
ったことが原因とは思われないう。これは金属
と絶縁物の接触というも、と本質的な機構に
よるものである。

ともあれ、本研究では結合エネルギーの
絶対値をそれほど厳密に求めることが目的で
はなく、内殻準位線の相対的エネルギー位置
関係が知ればよいので上述のような方法で
十分である。



四 15 金の 4f 準位線のスペクトル

a) 清浄な金属基板上に蒸着した金(Au)

b) 粉末のAuF₃をフッ素化基板表面にぬりつけるとに

蒸着した金(Au); ぬりつけ方が良くなる場合

3 デコニボリューション (Deconvolution)

高分解能のスペクトルを得るには、測定装置自身の分解能を上げるのが本質的である。しかし、種々の制約でそれが出来なるとき、装置の応答関数を用いて生のスペクトルを Deconvolution し、それを高分解能スペクトルと見ることも可能である。ただしこの時得られる Deconvolution スペクトルは、方法の数学的な性質上あくまで一つの大きな目安として考えるべきであり、高分解能スペクトルそのものであるということはできない。

Deconvolution の原理的なことを簡単に述べよう。窓関数を $w(x)$ 、真のスペクトル関数を $T(x)$ 、観測されたスペクトル関数を $O(x)$ とすると、三者の関係は

$$O(x) = \int_{-\infty}^{\infty} w(x-x') T(x') dx' \quad (31)$$

となる。(31)式をベクトル的に表現して書きなおすと

$$O = W \cdot T \quad (32)$$

と与えられる。ここで O は $O(x)$, W は $W(x)$, T は $T(x)$ に対応するベクトルである。このような関係から T を求めるには Fourier 変換による方法や、ベクトルの的に、マトリックス又は連立一次方程式の解法を利用する方法などがある。 (31) 式の $O(x)$, $W(x)$, $T(x)$ の Fourier 変換をそれぞれ $G(\omega)$, $H(\omega)$, $J(\omega)$ とすると, (31) 式は

$$G(\omega) = J(\omega) \cdot H(\omega) \quad (33)$$

と書きかえられる。これから真のストラクチャー $T(x)$ は

$$\begin{aligned} T(x) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} J(\omega) e^{i\omega x} d\omega \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \left[\frac{G(\omega)}{H(\omega)} \right] e^{i\omega x} d\omega \quad (34) \end{aligned}$$

と与えられる。よって W , O の Fourier 変換 $H(\omega)$, $G(\omega)$ から T をも求めることが出来る。

一方(32)式は次のように表わせる。

$$O_n = \sum_m W_{nm} \cdot T_m \quad (35)$$

ここで O_n , T_m は 1 行 N 列のマトリックス
 0, T の成分である。この関係から T を求め
 るには連立方程式として(35)式を解くが, W の
 逆行列を作つて(32)式に掛けるといふやり方がある。
 しかし, 多元連立一次方程式を解くのは結局,
 逆行列を解くのと同様である。この
 ような問題に対する解法には, 掃き出し法,
 Gauss-Seidel 法, Jacobi 法, 共役傾斜法等の
 計算法があり, 又コンピュータ用のプログラム
 も各種開発されている。

本研究では共役傾斜法 (Conjugate-gradient
 法) を基礎として deconvolution を行った。
 窓関数としては, 通常, ガウス関数のような
 対称性のより解析的関数を用いるが, 本研究
 では励起光にふくまれる k_{x34} 特性線によるサ
 テライトをも含めた装置の総合の応答関数を使
 った。deconvolution を行なおうとするス

パクトルを測定したときと同じ条件で、金の
 4f 内殻準位線を測定し、これから装置の応
 答関数を決めた。逐次近似法で計算すると図
 16 に示すように負になる部分や振動構造を有
 する部分が出現する。このような形状は物理
 的には意味のなりのものであるから、適当に補
 正してそれを近似関数として再び計算しなお
 す。このようにして deconvolution した関数を
 応答関数で fold した関数が、もとの測定値と
 一定の誤差内で一致するようにする。しかし
 ながら、deconvolution した関数は完全に一義
 的に定まるものではなく、とくに実際の測定
 値には誤差がふくまれるのでかなりの不定性
 がある。他の計算法で計算した関数と比べて
 みると、大まかな形状は一致する場合がほと
 んどであるが細かい構造はちがって来る。こ
 のようなことから deconvolution したスペクト
 ルを用いてあまり細かな議論を行なうことは
 危険であるといえる。

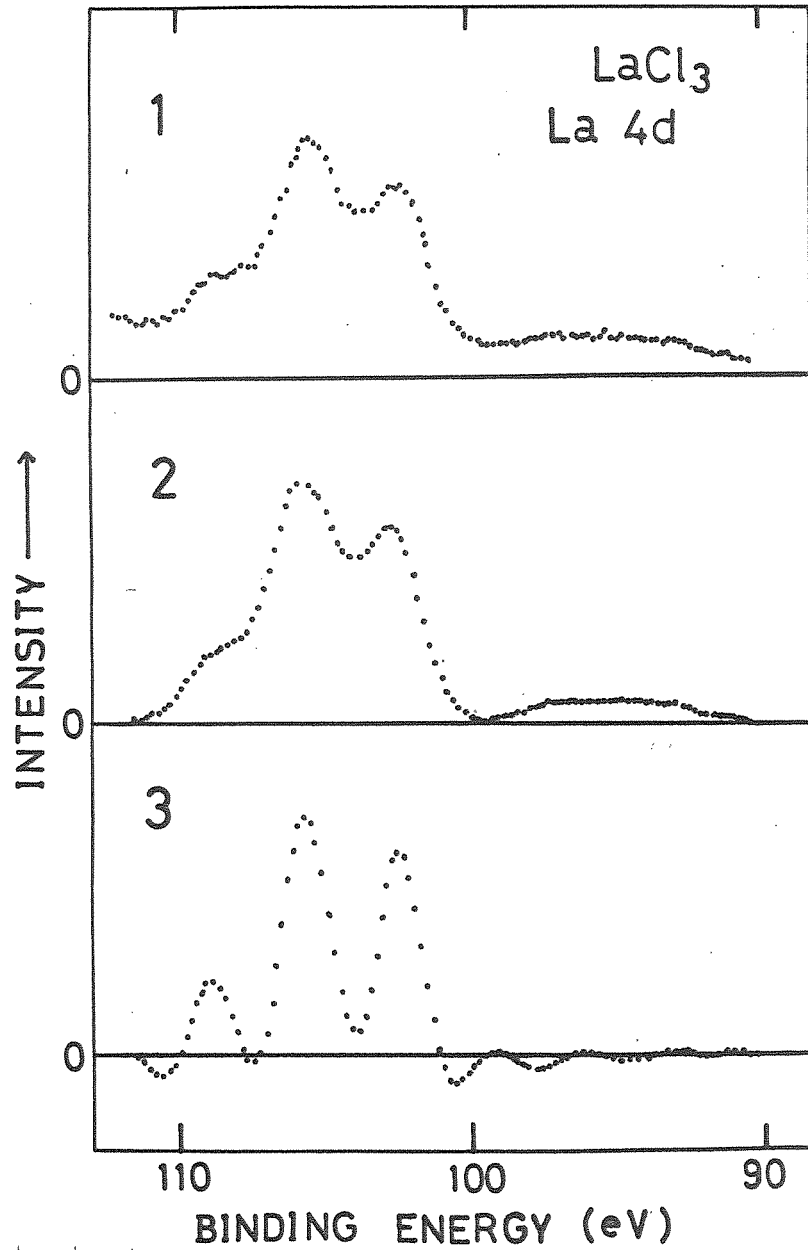


図16 1 生のデータ
2 平滑化後 直線的バックグラウンドを差引く
3 Deconvolutionの結果にCG法でイテレーション中

4 Deconvolution の誤差

Deconvolution による誤差がどの程度であるかを見積る。窓関数として Au4f 準位線のスペクトル形状を用いたので、これには Au4f 本来の巾も含まれる。まず、その巾が窓関数にどの程度影響を与えるかを調べる。電子エネルギー分析器には収差があるので、単一エネルギーの電子を分析してもある巾をもつように観測される。そのスペクトルに対する、半値巾を W_0 とする。励起 X 線 Mg K α 線の半値巾を W_{Mg} , Au4f 準位の巾を W_{Au} とすると XPS で測定される Au4f 準位の半値巾 W_x は

$$W_x^2 = W_0^2 + W_{Mg}^2 + W_{Au}^2 \quad (35)$$

となる。ここでそれぞれの関数形はガウス形であると仮定してある。Au4f 準位の寄与はローレンツ形とする方がよいとも考えられるが、上のようにしておけば計算が簡単で上に装置による分解巾を過少な評価することがな

1)という利点がある。

W_x は XPS の実測値より 1.0 eV , W_{ng} は X 線の放射スペクトルの測定から求められるが, ここでは Geilins のデータの 0.68 eV という値を採用した。一斉, 単色電子線による測定から W_0 が求まる。熱せさらたフッ素メントからの熱電子を所定のエネルギーに加速し, その電子のエネルギーを, 本研究で用いた電子エネルギー分析器で分析し, そのスペクトルの半値巾を W_0 とした。加速された電子のもつエネルギーのばかの巾は 0.1 eV 程度であるので, これは単色電子線と見られる。本研究で用いた条件は, 電子エネルギー分析器中での電子の運動エネルギーが 500 eV であり, そのとき W_0 は 0.72 eV であった。

これらの値から (35) によって W_{Au} を算出すると次のようになる。

$$\begin{aligned} W_{Au}^2 &= 1.0^2 - 0.68^2 - 0.72^2 \\ &= 0.14^2 \end{aligned}$$

次に $W_{Au} = 0$ と見なしたときの Au 4f 準位線の中を W とする。Au 4f 準位に巾があるときと、無いと仮定したときの XPS の 4f 準位線の中の比は

$$\frac{W}{W_x} = \frac{\sqrt{W_0^2 + W_{mg}^2}}{\sqrt{W_0^2 + W_{mg}^2 + W_{Au}^2}}$$

$$\doteq 0.99$$

なので両者の巾はほとんど同じになると見てよいであろう。したがって Au 4f 準位自身の巾は無視してもよい。

Convolution の関係式は (31) で与えられる。

$$D(x) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x-x') T(x') dx' \quad (31)$$

測定値 $D(x)$, $W(x)$ には縦軸に対する誤差と横軸に対する誤差が含まれている。本研究においてはその形状のみを議論するのであるから、これらの誤差を横軸の誤差に取り込むことが出来る。それぞれの x に対する誤差を Δ_0 , Δ_w , Δ_T とおき、 Δ の 2 次項を無視す

3. と

$$O(x + \Delta_O) = O(x) + \Delta_O \frac{dO(x)}{dx} \quad (36)$$

$$W(x + \Delta_W) = W(x) + \Delta_W \frac{dW(x)}{dx} \quad (37)$$

$$T(x + \Delta_T) = T(x) + \Delta_T \frac{dT(x)}{dx} \quad (38)$$

(36), (37), (38) を (31) に代入すると

$$O(x + \Delta_O) = \int_{-\infty}^{\infty} W(x - x' + \Delta_W) T(x' + \Delta_T) dx' \quad (39)$$

と表わされる。(39)の右辺は

$$\int_{-\infty}^{\infty} \left\{ W(x - x') + \Delta_W \frac{dW(x - x')}{dx'} \right\} \left\{ T(x') + \Delta_T \frac{dT(x')}{dx'} \right\} dx'$$

Δ の 2 次の項を無視すると

$$\begin{aligned} &= \int_{-\infty}^{\infty} \left\{ W(x - x') T(x') + \Delta_W \frac{dW(x - x')}{dx'} T(x') \right. \\ &\quad \left. + \Delta_T W(x - x') \frac{dT(x')}{dx'} \right\} dx' \end{aligned}$$

$$= O(x) + \Delta_T \int_{-\infty}^{\infty} W(x - x') \frac{dT(x')}{dx'} dx' + \Delta_W \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dW(x - x')}{dx'} T(x') dx' \quad (40)$$

(39) と (40) と (36) より

$$\Delta_0 \frac{dO(x)}{dx} = \Delta_T \int_{-\infty}^{\infty} W(x-x') \frac{dT(x')}{dx'} dx' - \Delta_W \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dW(x-x')}{dx'} T(x') dx' \quad (41)$$

一、部分積分により

$$\begin{aligned} & \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dW(x-x')}{dx'} T(x') dx' \\ &= -W(x-x') T(x') \Big|_{x'=-\infty}^{\infty} + \int_{-\infty}^{\infty} W(x-x') \frac{dT(x')}{dx'} dx' \\ &= \int_{-\infty}^{\infty} W(x-x') \frac{dT(x')}{dx'} dx' \quad (42) \end{aligned}$$

(42) を (41) に代入してまとめると

$$\Delta_T = \Delta_W + \Delta_0 \frac{\frac{dO(x)}{dx}}{\int_{-\infty}^{\infty} W(x-x') \frac{dT(x')}{dx'} dx'} \quad (43)$$

本研究では $T(x)$ は比較的中のせまり線状のスパクトルなので $O(x)$ のピークと $T(x)$ のピークはほとんど一致する。よってピーク位置で $\frac{dO(x)}{dx}$ は

いさな値になる。さらに(43)の右辺の第2項
 Δ_0 の係数を実際のスペクトルについて計算し
 てみる。 $T(x)$ は真のスペクトルなので現実
 に知ることは出来ないので、近似的に deconvolution
 の手続で得られたスペクトルを用いた。本研
 究で問題となるピークの位置での Δ_0 の係数
 の値は 0.5 ~ 0.7 程度である。よってピーク
 位置における誤差 Δ_T の最大値は

$$|\Delta_T| = |\Delta_w| + |\Delta_0| \quad (44)$$

となる。ただ(44)はピーク以外では適用で
 きない。

Δ_w, Δ_0 は、くりかえし測定によるス
 ェクトルのずれ、電源の精度等から

$$|\Delta_w| < 0.05 \text{ eV} \quad |\Delta_0| < 0.05 \text{ eV}$$

と見積られるので、最大誤差は

$$|\Delta_T| \approx 0.1 \text{ eV}$$

である。

また Deconvolution で得られたスペクトルを分離する場合の誤差について考える。分離は、強度比と間隔を適当に仮定しながら試行錯誤を行なり、分離したスペクトルを再び合成したものと、もとのスペクトルの差が一番小さくなるようにした。このとき、もっともうまく分離出来たスペクトルを 0.1 eV ずつずらすと明らかに合成したスペクトルともとのスペクトルの差が大きくなる。それで分離による誤差は最大 0.1 eV と見なす。

よって、統合的には、ピーク位置の誤差は最大 0.2 eV 程度と見積られる。

第4章 測定の結果及び考察

測定実験の結果、およびそれに対する考察を欧文発表論文で示す。各論文の前に和文の概要を挿入した。概要の中で引用する図の番号は当該論文中の図の番号である。すなわち(図Ⅱ-4)と書いてあれば第Ⅱ論文の図4という意味である。

4-1 LaおよびCeの光学的4d→4f遷移と4d準位の結合エネルギー

[The Optical 4d→4f Transition and the Binding Energy of the 4d Level in La and Ce]

一体系的バニト理論とKoopmansの定理にしたがった単純なモデルによつてエネルギー準位の関係を考える。空の4f準位を E_{4f} , Fermi準位を E_F , 4d準位の結合エネルギーを E_B , 4d準位から空の4f準位へ電子を一個遷移させるに必要な光子のエネルギーを $h\nu_f$ とすると, 四者の関係は

$$E_{4f} - E_F = h\nu_f - E_B$$

と与えられる。軟X線吸収スペクトル(SXA)から $h\nu_f$ を知り, X線光電子分光(XPS)で E_B を求めれば, $E_{4f} - E_F$ は決まると目論んだ。この際XPSとSXAのエネルギー比較が統一的に出来るように, M_b の特性線を基準

とし、系統的に両実験のエネルギースケールを較正した。 Mo の $M_{45}N_{23}$ ($4p \rightarrow 3d$) 特性線, $M_{45}M_{5}$ ($3p_{3/2} \rightarrow 3d_{3/2}$) 特性線の軟X線光輝スペクトルで Voder 型単色計の波長を決めた。さらに XPS で Mo の $4p$ 準位線, $3p$ 準位線, $3d$ 準位線の結合エネルギーを測定し、その値から算出した上述の特性線のエネルギーは軟X線分光での値と一致した。

図 I-7 に金属 La , 金属 Ce の $4d$ 吸収スペクトルの吸収端の近傍の形状を示す。また、図中の縦矢印は XPS で測定した $4d$ 準位線のピークの最も低いエネルギーをピーク位置とする。この結果を見ると XPS で求めた $4d$ 準位よりも小さな光子エネルギーの位置にも吸収線が出現することになる。金属では Fermi 準位より下の状態はすべて電子で満たされているので、前述のようなモデルで考えるかぎり、図 I-7 のような位置に吸収線が観測されるはずがない。あるいは、この事実が $4d \rightarrow 4f$ 遷移を単純なバニール理論で取扱うことが出来ない明らかな

証拠である。

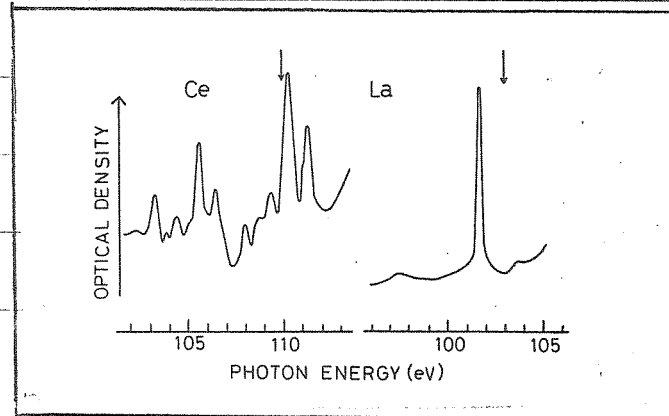


図 I - 1 金属 Ce, La の 4d 吸収
スペクトルの吸収端近傍の形状。

THE OPTICAL $4d \rightarrow 4f$ TRANSITION AND THE BINDING ENERGY OF THE $4d$ LEVEL IN La AND Ce

S. SUZUKI, I. NAGAKURA, T. ISHII, T. SATOH and T. SAGAWA

Department of Physics, Tohoku University, Sendai, Japan

Received 18 July 1972

The comparison between the optical absorption spectra due to the $4d \rightarrow 4f$ transition and the photoemission lines due to $4d$ electrons in lanthanum and cerium shows that a simple band theoretical interpretation cannot be applied to the $4d \rightarrow 4f$ transition.

Rare earths show various interesting phenomena originating from the electrons in the f state. It is important to know the location of the f level relative to the Fermi level for understanding some of the properties of rare earths. In this note we examine the $N_{4,5}$ absorption spectra on the basis of the binding energies of the $4d$ levels estimated from the X-ray photoelectron spectra for La and Ce, and will mention that it is rather difficult to determine the location of the empty $4f$ levels of these materials by this kind of the optical method. If a simple band theoretical interpretation of the optical process based on Koopmans' theorem is applicable to the present case, obtained binding energy of the $4d$ level represents the energy measured from the Fermi level and the wavelength value of the absorption line due to the $4f$ level in the $N_{4,5}$ absorption spectrum corresponds to the energy separation between the $4d$ level and the empty $4f$ level. By comparing both energy values, the location of the empty $4f$ level relative to the Fermi level would be obtained as

$$E_{4f} - E_F = \hbar\omega_f - E_B, \quad (1)$$

where E_{4f} and E_F are the locations of the empty $4f$ level and the Fermi level, respectively, and $\hbar\omega_f$ and E_B are the peak position of the $4f$ -line in the $N_{4,5}$ spectrum and the binding energy of $4d$ level obtained from the photoelectron spectra, respectively.

A Vodar-type spectrometer was used for the absorption measurement and an electron energy analyser of the parallel plate electrode type was used for the measurements of photoelectron spectra. The details of the instruments and the experimental procedures will be described elsewhere. Samples were thin

films evaporated in situ at 10^{-6} torr. Since the energies determined with two different experimental systems are compared with each other, the energy calibration was carefully performed so that both systems gave the consistent readings of energy values. The $M_{4,5}N_{2,3}$ and M_3M_5 emission lines of Mo were used as wavelength standards [1] in the calibration of the Vodar-type spectrometer. On the other hand, the binding energies of the $M_{4,5}$, $N_{2,3}$, and M_3 levels of Mo were measured with the electron energy analyser. The relevant energy values were in good correspondence.

Fig. 1 shows the profiles of the $N_{4,5}$ absorption spectra of La and Ce near the thresholds, where sharp peaks are attributed to the electronic transition between the $4d$ and the $4f$ levels. The spectra well coincide with those reported earlier [2]. In fig. 1 the locations of the Fermi level relative to the $4d$ level, which were determined from the photoelectron spectra, are indicated by arrows (102.8 eV and 105.5 eV

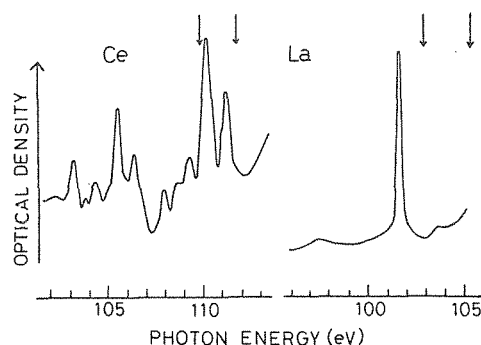


Fig. 1. The $N_{4,5}$ absorption spectra near the thresholds and the locations of the Fermi level (arrows) of La and Ce.

for La, and 110.0 eV and 111.7 eV for Ce). The existence of two arrow-lines showing the Fermi level corresponds to the spin-orbit splitting of the 4d level.

Since the 4f lines occur below the Fermi level in the figure, it appears as if the empty 4f levels were located below the Fermi level. This result seems to show the inapplicability of the simple band theoretical interpretation of the optical process in the present case. Recently, Dehmer et al. [3] showed that the overlap of the 4d and the 4f wave functions makes the exchange interaction between the hole in the 4d level and the electron in the 4f level large enough to cause the multiplet coupling between the 4d and the 4f level. The present result supports their conclusion. The optical transitions between the 3d and the 4f levels, the $M_{4,5}$ absorption, occur in high energy region [1, 4] and the energy resolution is es-

entially insufficient for the precise determination of the location of the empty 4f level, although the exchange interaction mentioned above is expected to be small. A sharp peak may not be expected in the optical transition from the valence band because of the energy spread in the valence band. At present it seems to be rather difficult to determine the location of the empty 4f level optically.

References

- [1] J.A. Bearden, Rev. Mod. Phys. 39 (1967) 78.
- [2] V.A. Fomichev et al., Soviet Phys.-Solid State 9 (1967) 1163;
R. Haensel et al., Solid State Commun. 8 (1970) 1845.
- [3] J.L. Dehmer et al., Phys. Rev. Lett. 26 (1971) 1521;
Phys. Rev. B, to be published.
- [4] C. Bonnelle, Soft X-ray band spectra, ed. J. Fabian (Academic Press, London, 1968) p. 163.

4-2 Laハライド, Ceハライドの Ce^{3+}
 Ce^{3+} の4d内殻による光吸収
 スペクトル

[4d-Shell Photoabsorption Spectra of
 Lanthanum and Cerium-halides]

2-2 節で述べたように, Dehmer, 5/58
 Formichev や Heansel の測定した稀土類金属の
 4d 吸収スペクトルを, 3価の自由イオンの
 イオン内遷移として準定量的に説明した。そ
 の考え方でゆけば, 4d → 4f 遷移は内殻か
 ら非常に局在した準位への遷移というこ
 になり, 金属中のみでなくハロゲン化合物のよ
 うに稀土類が3価のイオンとして化合物中に存
 在していると思われる物質にあっても, 金属
 同様のスペクトルが観測されるはずである。
 そこで Laハライド, Ceハライドの4d 吸収ス
 ペクトルを定量的に測定し, さらにスペクト
 ルの温度依存性をも調べ, それを理論計算と

比較した。 LaH라이ド の場合について糸線状構造のみならず、巨大吸収帯についても吸収強度と形状について Dehmer の計算結果と定量的に比較検討する。

結果と考察

LaH라이ド , CeH라이ド の $4d$ 吸収スペクトルを図Ⅱ-2, Ⅱ-3 に示す。測定された形状、すなわち吸収端には糸線状構造が存在し、それの中の強い吸収帯が続くという傾向はみえ同じであり、かつ金属の場合と同様である。その様子は以前のデータとも一致する。 La^{3+} では 97eV と 102eV に尖鋭な比較的小さいピークがあり、これに続いて 110eV 付近からゆるやかに立ち上がり、 140eV におよぶ強い吸収帯が存在する。吸収端の糸線状構造を拡大した図Ⅱ-4 を示かめると Pomichiev のデータに存在した 104eV のピークは塩化物では見られず、これは La^{3+} に固有のピークで

はない。

稀土類の $4d \rightarrow 4f$ 遷移はイオニ内に局在してゐるので固体中であつても自由イオニ内での遷移として考えてよい。それで、 La^{3+} の場合、この遷移は $4d^1 4f^0 \rightarrow 4d^0 4f^1$ となる。始状態は 1S_0 で、遷移許容の終状態は 1P_1 , 3D_1 , 3P_1 の3つの準位になる。これらの準位は $4d$ 正孔と $4f$ 電子の強い交換相互作用により 10^4 eV の範囲に分布する。そして、 1P_1 は最低電離状態より高いエネルギーをもち自動電離する。ここにはまた、連続状態が共鳴状態を作るので振動子強度が非常に大きくなる。それで La^{3+} の $4d$ 吸収スペクトルは、吸収端のすぐの鋭状構造 (3D_1 , 3P_1) とそれに続く巨大吸収という形になる。

図Ⅱ-4の生のスペクトルから適当にバックグラウンドを差し引いて 3D_1 と同定した吸収線について正規化したスペクトルと Dehmer の理論計算の結果を合わせて図Ⅱ-5に示す。金属 La では厚い試料が出来ず、良質の

データが得られなかった。たので、測定のス/ル比が悪く、実質的に分解能が下がり、 $3D_1$ は中広くなっている。その点を除いて、それぞれのセークをなめると、対応するセークのエネルギー位置は配位子によって少し移動しているが、 $3D_1$ と $3D_2$ の間隔はほとんど変わらない。さらに強度比も同じであり、Dehmer の計算の scaled calculation と一致する。 $3D_1$ をもう少し詳しく眺めると装置の分解中より巾が広かった、低エネルギー側に尾を引く非対称の形状になっている。それを図Ⅱ-6 に示す。金属では上述のような分解能が悪く、形状がはっきりしないので LaF_3 , LaCl_3 についてのみ拡大して描いた。2-2 節で述べたように Koyama は、金属の場合について局在準位と価電子との相互作用を取込んで吸収線の形状が非対称形になることを示している。しかし、それを直接絶縁物に適用出来るかどうかはわからないが、いずれにしても局在準位と価電子との同種の相互作用によってスペクトル

ルが非対称になるのであろう。相互作用は価電子の状態, 1111 かえれば配位子によって異なって来るからうから, その形状は多少とも配位子に依存するのであろう。この点に就いて次節 4-3 で述べるように X 線光電子分光における, 内殻準位線分裂に対して
配位子による依存性は XPS の場合かなり顕著である。しかし, 本研究における程度の分解能での軟 X 線分光スペクトルでは, 図 5-6 に見るような LaCl_3 と LaCl_3 で吸収線の形状の差異はみとめられない。

CeLiAlF_6 についても, LaLiAlF_6 と同様, 吸収端の線状構造はハロゲンに依存しないう形状を示す。図 5-7 は CeLiAlF_6 の線状構造部を拡大したものであり, 図 5-8 はバックグラウンドと適当な差引き, 吸収線の中で一番強いピークについて正規化したスペクトルである。 Ce^{3+} の遷移は $4d^{10}4f^1 \rightarrow 4d^94f^2$ となるので遷移許容な終状態での準位が多く

なる。それで多数の吸収線が重なり、個々の吸収線の形状まで議論できない。だが、図Ⅱ-8に示すように、 Ln^{3+} の場合と同様、個々の吸収線がハロゲンによっ少し移動してはいるが、吸収線の本数(分離して見ると)で大まかな数、強度比、間隔などはハロゲンに依存してはいないし、理論計算とも一致する。

原子内遷移として取扱えるもう一つの証拠としてスペクトルの温度依存性を調べた。その測定には、電子シンクロトロンを光源とした高分解能の写真測光法を使用した。 Ln^{3+} の3f軌道光乳剤中の臭素のスペクトルに重なってばきりしなりの点を除くと、スペクトルは通常X線管で光電測光した図Ⅱ-4、Ⅱ-7と一致している。そして、室温と液体窒素温度で線状構造は、エネルギー位置がずれたり、巾が変化したりしてはいない。このことから4d→4f遷移がイオニ内の局在した遷移であり、原子論的解釈が正しいことを示す。

示している。

次に、 La^{3+} のスペクトル、図Ⅱ-2に見られる中の広い強い吸収帯に目を向けよう。これは4d電子が連続状態に電離されたことによる吸収スペクトルで、巨大吸収あるいは巨大共鳴と呼ばれるものである。前に述べたDehmer³の計算によれば、この巨大吸収は11準位が連続状態を自動電離した結果であり、そのスペクトルの形状は図Ⅱ-2に点線で示すようになる。Dehmer³の計算結果は縦軸を吸収断面積で目盛っているため、実験との比較のためにその値を結晶構造から算出した密度を用いて吸収係数に書き直した。図を見ると、吸収帯の広がりや吸収強度はほぼ一致するが、測定されたスペクトルは理論値より尖鋭である。また原子論的解釈では期待されない、ハロゲニ依存性を示す構造が重畳している。これは巨大吸収帯には固体効果、すなわち伝導帯の寄与が出現することを示している。一方、図Ⅱ-3に示した Ce^{3+} の巨大吸収は La^{3+} の場合ほどハロゲニ

によつて形状は変化してゐる。巨大吸収帯に $4d \rightarrow$ 伝導帯による固体効果がどのように表われるかを知るために、十分な分光精度で測定を行なつた。 La^{3+} については顕著なハロケニ依存性が見られるが、大ざっぱな吸収形状は数 10 eV の領域にわたつて類似の形をしており、局在遷移が大部分の振動子強度を占めてゐる。その場合、内殻から連続状態への遷移による光吸収が広いエネルギー域にわたつて atomic なものになる。この現象は原子論的に表現すると、ポテンシャル障壁の効果が、遷移過程に強く影響をおよぼしていることを示している。その条件は内殻を (nl) 、連続状態を $(\epsilon l')$ とするとき、 $n > l + 1$ かつ $l' = l + 1$ であり、本研究はそのような条件を満足する典型的な例である。

最後に $4d$ 吸収オプティクルの effective electron number (N_{eff}) を見積つたのでこれを記す。

	LaF_3	LaCl_3	CeF_3	CeCl_3	CeBr_3
N_{eff}	8	5	5	7	6

4d-Shell Photoabsorption Spectra of Lanthanum- and Cerium-Halides

Shoji SUZUKI, Takehiko ISHII and Takasi SAGAWA

Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980

(Received July 15, 1974)

The photoabsorption spectra of 4d electrons have been measured on LaF_3 , LaCl_3 , CeF_3 , CeCl_3 , and CeBr_3 as well as on metallic La and Ce. The spectra consist of two parts. One is the line structure near the threshold and the other is the broad and intense band (giant band) following the line structure. The observed features of the spectra concerning the line structure are independent of halogen and in agreement with existing atomic theoretical calculations. On the other hand, the profile of the giant band in La-halides is dependent on halogen. The 3D_1 line in La-halides is found to have an asymmetric line-shape. In the measurements by photographic method using synchrotron radiation, temperature dependence of the spectra is not detected.

§ 1. Introduction

A number of works have been reported on the optical absorption spectra of solid materials in the soft X-ray region, where holes are created in shallow core levels in the final states of photoabsorption. Especially, many interesting facts were revealed on alkali halides,¹⁻³⁾ 3d-transition-metal compounds,⁴⁾ and rare gas solids⁵⁾ by measurements with synchrotron radiation. Only a few studies⁶⁻¹⁰⁾ have been reported on rare earths with unfilled 4f shells. Recently the present authors unsuccessfully tried to determine the location of the unoccupied 4f level relative to the Fermi level in La and Ce metals by combining the result of the measurement of photoabsorption due to the 4d→4f transition with that of X-ray photoemission (XPS) of the 4d electron.⁶⁾ In these materials the 4d→4f transition is well localized and that type of procedure based on a simple band model is not applicable to the interpretation of optical processes. In the present paper, the details of optical absorption spectra of 4d electrons are described. The XPS data will be presented elsewhere.¹¹⁾

In the 4d-shell photoabsorption spectra of rare earths sharp lines occur near the threshold.^{7,9)} The lines are interpreted as originating from the electronic transition of the 4d electron into the localized unoccupied 4f level. Starace,¹²⁾ Dehmer *et al.*,^{13,14)} and Sugar¹⁵⁾ analyzed the spectra theoretically and calculated the energy and oscillator strengths of the lines. Agreement with the experimental results obtained by Fomichev⁷⁾ and Haensel⁹⁾ is good for scaled

calculation and fair for *ab initio* calculation. Since the 4f state of a rare earth ion is localized into small orbitals inside the potential barrier, the optical 4d→4f transitions in solids were assumed to be the same as that of free ion. The overlap of the 4f and 4d orbitals makes the exchange interaction between a 4d hole and a 4f electron quite intense, and the resulting multiplet levels of the $4d^9 4f^{N+1}$ configuration spread over several tens electron volts. N represents the number of electrons in the 4f shell in the initial state. A broad and intense band, which will be referred to as a giant band, occurs above the region of the line spectrum. The giant band is another specific feature of the photoabsorption of 4d electrons in rare earths, and plays an important role in the understanding of localized optical excitation.

In the present paper, we deal with the halides of lanthanum and cerium (LaF_3 , LaCl_3 , CeF_3 , CeCl_3 and CeBr_3), where the rare earth ion is believed to be in the trivalent form. We carried out the absorption measurements with great care. The details of the fine structure of the line spectrum near the threshold of the 4d (N_{4d}) absorption as well as the giant band^{16,17)} occurring above the region with the line spectrum will be compared with the results of existing theoretical calculations.¹²⁻¹⁵⁾

§ 2. Experimental Methods

Absorption spectra were measured with a soft X-ray monochromator of a modified Vodar-type. The mechanism and the principle of operation of the monochromator were first proposed by

Burrows.¹⁸⁾ The schematic layout of the main part of the experimental arrangement is shown Fig. 1. A toroidal mirror, M_1 , made small the

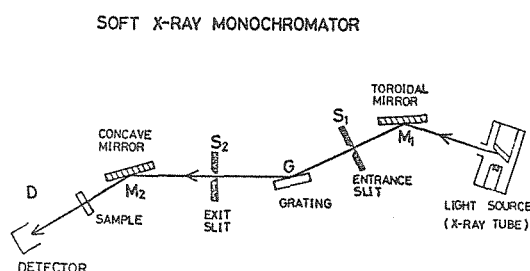


Fig. 1. Schematic illustration of the optical system.

divergence of the light beam in the vertical direction and reduced the loss in light intensity.¹⁹⁾ Thus, along with the help of another focussing mirror, M_2 , the distance between the exit slit, S_2 , and the detector, D , could be made large and this made sample-handling easy. The use of the two mirrors also served to reduce higher order light.¹⁹⁾ From the comparison of light intensities in the 1st and 2nd orders using MoM ζ emission line (192.6eV), we estimated the ratio of the intensity of the 2nd order radiation occurring over the energy range from 90 to 200 eV to that of the 1st order radiation to be less than 5%. Two mirrors M_1 and M_2 were coated with thin silver. The incident angles were 83° , and 85° for mirrors M_1 and M_2 , respectively. The distances between S_2 and M_2 and between M_2 and D were both 40 cm. The width of the light beam was about 2 mm at the position of the sample.

Samples were thin films evaporated *in situ* on thin polycarbonate substrates from a tantalum boat. The pressure in the system was lower than 10^{-6} Torr. Except LaF_3 and CeF_3 , samples are hygroscopic. Thus starting materials were heated slowly in vacuum before evaporation while the pressure was kept not to rise above 5×10^{-4} Torr. The thickness of a sample, which ranged from 100 to 2000 Å, was measured with a thickness monitor of a quartz oscillator type calibrated by the Tolansky technique. The absorption coefficient at the giant band is an order of magnitude larger than that in the line-structure region. We chose different thickness of sample for these two different spectral regions so that the maximum optical density near unity was obtained for both cases. When the absorption coefficient is large, the influence of stray

light or higher order light may be important. However, we neglected this effect and no correction was made for this in the present work. The light source was an X-ray tube of high power and low voltage (8 kV, 220 mA). The light intensity was measured by the photon-counting method using a gas-flow counter as a detector. A spectral band width of 0.16 eV was obtained with a $40 \mu\text{m}$ slit width. Measurements with higher spectral resolution were carried out at room and liquid nitrogen temperatures with a grazing incidence spectrograph using synchrotron radiation from the 1.3 GeV Tokyo Synchrotron. The spectral resolution was $\leq 0.1 \text{ eV}$ with a $10 \mu\text{m}$ slit width. Kodak SWR plates were used for recording the spectra.

§ 4. Results and Discussion

The profiles of the absorption spectra of the halides of lanthanum and cerium are similar to those of respective metals. The spectra are shown in Figs. 2 and 3 with solid lines. As is

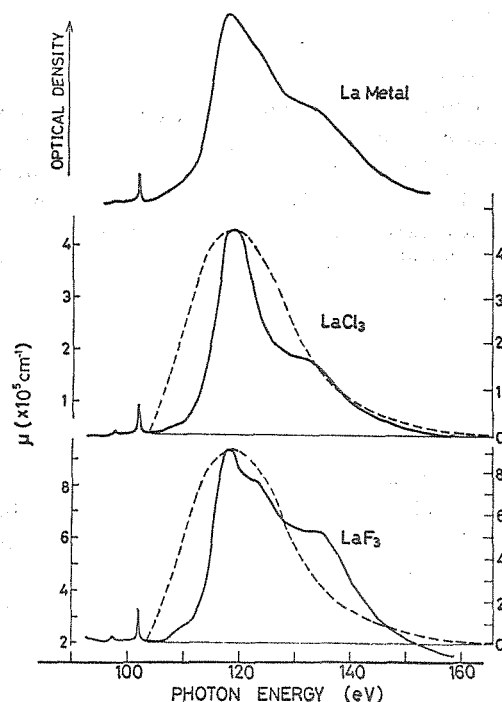


Fig. 2. $\text{LaN}_{4,5}$ absorption spectra of La-metal, LaCl_3 , and LaF_3 . Solid line: Present data (ordinate on the left-hand side). Broken line: Theoretical curve for the giant band obtained in ref. 12 (ordinate on the right-hand side; density of each material necessary for converting the absorption cross section in ref. 12 to the absorption coefficient was obtained from the crystal structure data).

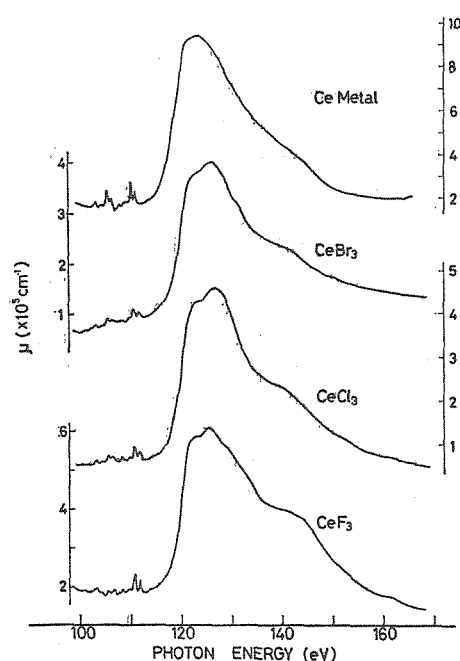


Fig. 3. $\text{CeN}_{4,6}$ absorption spectra of Ce-metal, CeBr_3 , CeCl_3 , and CeF_3 .

obvious in Figs. 2 and 3, it is a feature common to all spectra shown there that sharp lines occur near the threshold and a broad and intense band follows the lines. This feature was found in other compounds of La and Ce.^{7,9)} In La-halides two weak lines appear at 97 and 102 eV. The giant band rises at around 110 eV and extends over 40 eV above its onset. The spectra near the threshold of La-halides are shown in Fig. 4 in magnified scale. The energy positions of the two lines and the intensity ratio between them are nearly the same between the fluoride and the chloride. The spectrum of metallic lanthanum obtained here agrees well with that of Fomichev *et al.*⁷⁾ The line appearing at 104 eV in the metal and the fluoride is not found in the chloride. Thus, it seems inconclusive at present that the line is characteristic of the La^{3+} ion. The $4d \rightarrow 4f$ transition of a rare earth ion is well localized inside the ion, and the associated optical absorption process in a solid material is scarcely different from that in the free ion. In the present case, a rare earth ion exists in the trivalent form in the compounds and the optical process being dealt with is interpreted in terms of the transition from $4d^1 4f^N$ to $4d^0 4f^{N+1}$ configurations in the trivalent ion. Dehmer *et al.*¹⁴⁾ and Sugar¹⁵⁾ calculated the spectral distribution of the absorption lines and

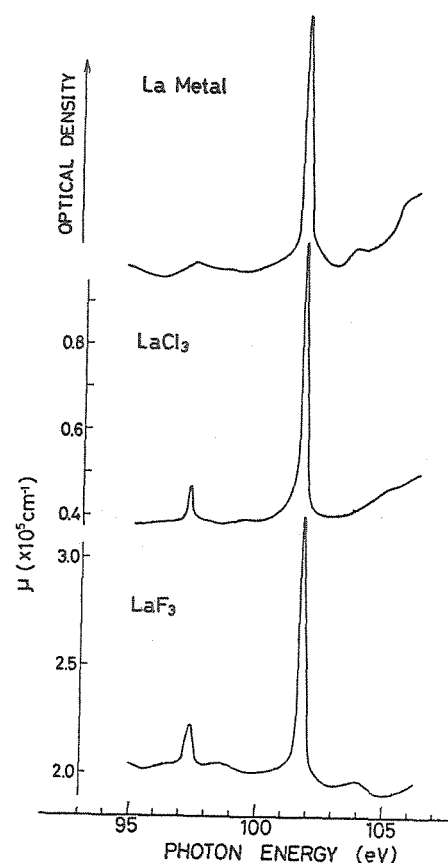


Fig. 4. Details of the line spectra of $\text{LaN}_{4,6}$ absorption.

the corresponding oscillator strengths for this transition. The large overlap of the $4f$ orbit with the $4d$ orbit implies a strong exchange interaction between the $4f$ subshell and $4d$ vacancy. This interaction is so strong that it spreads out the energy levels of the $4d^0 4f^{N+1}$ configuration by about 20 eV, sending some levels far above the threshold. The initial state of La^{3+} is 1S_0 and the allowed final states are 1P_1 , 3D_1 and 3P_1 . The 1P_1 level, which is accessible by the transition allowed from both spin and parity selection rules and is supposed to possess a strong oscillator strength, lies above the onset of the continuous state and produces the autoionization state. There, the continuous state also forms a resonance state and the overall oscillator strength becomes quite large. Thus, the absorption lines observable near the threshold are those which arise from the 3D_1 and 3P_1 terms.

The spectra, which were obtained by subtracting the backgrounds from the curves shown

in Fig. 4 and normalizing at the peaks assigned to the 3D_1 term, are shown in Fig. 5. In the figure, the normalized absorption lines are compared with the results of calculation by Dehmer *et al.*¹⁴⁾ The spectrum of the metallic sample obtained here is in fair agreement with that found in the literature.⁷⁾ A thick sample was not attainable in the present experiment and this led to low signal-to-noise ratio. Accordingly, effective spectral resolution was low and the weak 3P_1 line was relatively broad as represented in Fig. 5. The positions of the two lines in Fig. 5 are shifted slightly as the ligand anion differs, but the separations between them remain unchanged. It is found that the 3D_1 line is wider than the width of instrumental resolution and asymmetric in line shape. This is shown in Fig. 6. Recently Kotani and Toyozawa²⁰⁾ pointed out, for the case of metal, that the relaxation caused by the inner-core hole may shift down the empty 4f level below the Fermi level and produces a coupling between the conduction-electron states and the localized 4f state. They indicated that this interaction makes the shape of the absorption line due to the core-electron transition asym-

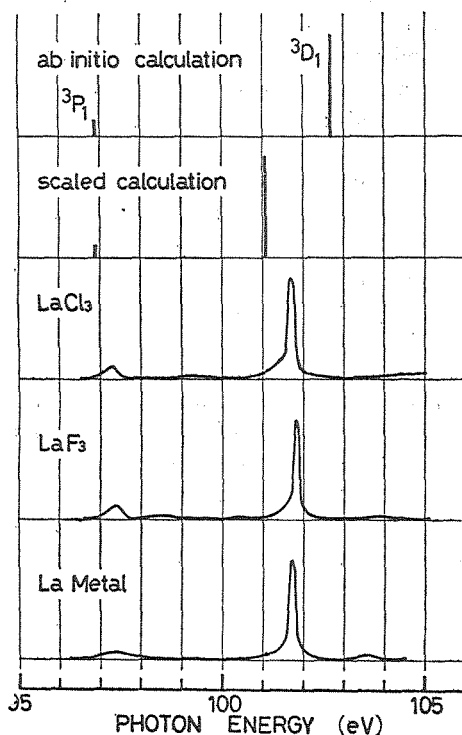


Fig. 5. Comparison of the line spectra of $\text{LaN}_{4.5}$ absorption with the spectrum predicted theoretically in Table II of ref. 12.

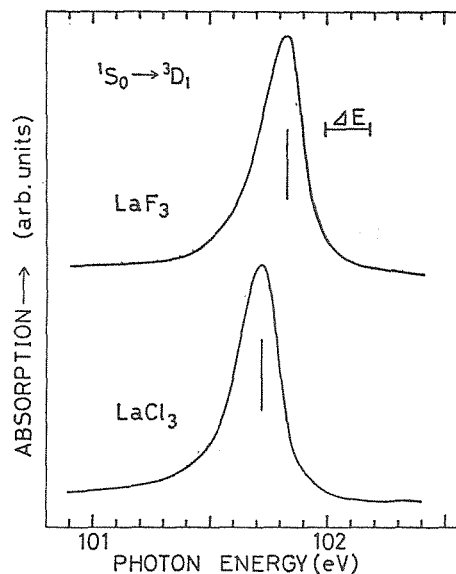


Fig. 6. Magnified-scale representation of the 3D_1 lines in the $\text{LaN}_{4.5}$ spectra. Vertical bars indicate the locations of the absorption maxima. Horizontal bars indicate instrumental spectral resolution.

metric with longer tailing on the high energy side of the peak. In the case of insulator, a similar relaxation of the empty 4f level and its interaction with the valence state, the outermost p states of halogen in the present case, may be expected to exist, although the details of the interaction should be different from the case of metal. We tentatively ascribe the asymmetry in the shape of the 3D_1 line to the interaction of the photoproduced 4f electron with valence electrons. For the case of metal, no arguments could be made on the line shape because of low signal-to-noise ratio.

The line spectra of Ce-halides obtained in a manner similar to the case of Figs. 4 and 5 are shown in Figs. 7 and 8, respectively. In Fig. 8, normalization is made at the most intense peak in each spectrum. The dependence of the spectrum on the ligand anion is scarcely found. The agreement of the spectra with the result of theoretical calculation^{14,15)} is good as is obvious in the figure. The electronic configuration of Ce^{3+} in the final state is $4d^04f^2$ and the number of attainable states is larger. The overlap of adjacent lines makes it difficult to analyze the profiles of individual lines. As to other respects of the line spectrum, Ce-halides are not different from La-halides.

In order to confirm the spectral data described

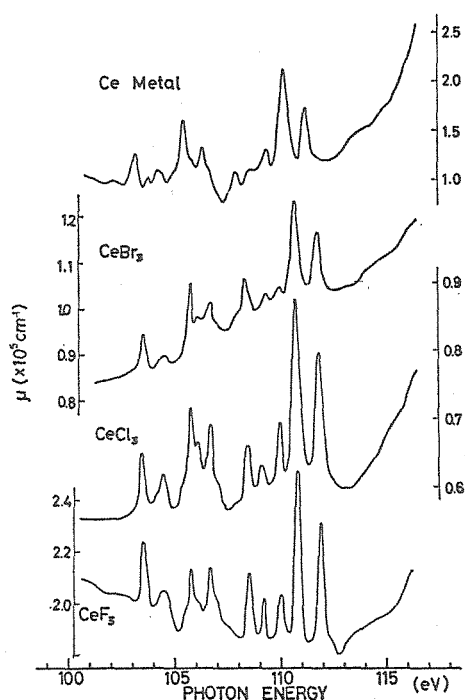


Fig. 7. Details of the line spectra of $\text{CeN}_{4,5}$ absorption.

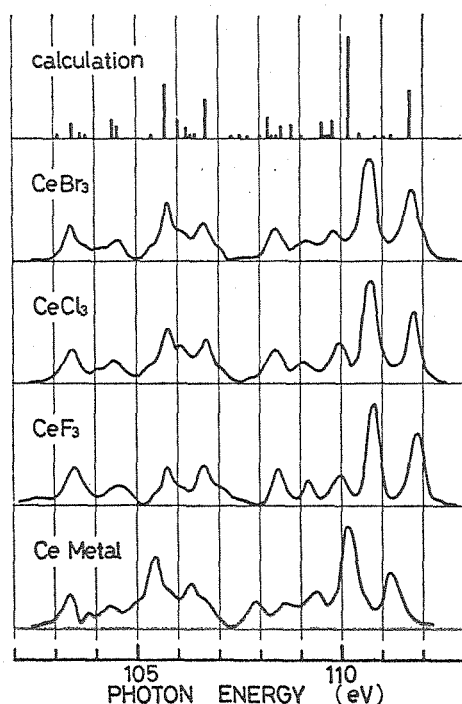


Fig. 8. Comparison of the line spectra of $\text{CeN}_{4,5}$ absorption with theoretically calculated spectrum in ref. 13.

so far, the same line spectra were observed by the photographic method using synchrotron

radiation as measuring light. The measurements were made at room and liquid nitrogen temperatures. Spectra at room and liquid nitrogen temperatures were recorded on the same photographic plate. In La-halides, the second order spectrum of bromine contained in the photographic emulsion occurs near the 3P_1 line, which is very weak in intensity. Thus the 3P_1 lines in La-halides were not resolved clearly. Except for this, the obtained results agree with those obtained by means of photoelectric recording with measuring light from an ordinary X-ray tube. The result of this measurement with synchrotron radiation showed no shift or sharpening of the spectral lines within the limit of experimental accuracy upon cooling the sample. This seems to be consistent with the fact that the $4d \rightarrow 4f$ transition is well localized in the metal ion.

The broad and intense band above 115 eV is caused by the transition of the 4d electron to continuous states. As described earlier the absorption band is a "giant resonance" band.¹⁰⁾ The atomic-transition approach¹²⁻¹⁵⁾ indicates the occurrence of the giant band. This atomic approach explains the line spectra semi-quantitatively, as mentioned above. In this atomic approach, the dependence of the spectrum on the ligand ion is not expected. Figure 2 shows that the spectral profile of the giant band differs as the ligand anion is different. In Fig. 2, theoretical profile of the giant band obtained by Dehmer and Starace¹³⁾ are shown by broken lines. The bands obtained theoretically are broader than experimentally observed bands. The fact that the giant band is affected by anions may suggest that the contribution of the conduction band, which are caused by the states produced by hybridization of halogen- and metal-states, is important at least in the high energy region. From a different point of view, such an effect of the conduction band may be related to the subgiant structure proposed by Toyozawa.¹⁷⁾ In the case of Ce-halides the dependence of the spectral profile of the giant band on anion is not so definite as in the case of La-halides. The origin of this difference between La-halides and Ce-halides is not known at present. It is interesting to point out that the data obtained by Haensel *et al.*⁹⁾ show clear difference of the spectrum between Ce-metal and Ce-oxide. Finally, we estimated the effective electron number on the basis of

the fact that the index of refraction is almost equal to unity in the spectral region being dealt with. The results are: $N_{\text{eff}} \approx 8$ for LaF_3 , 5 for LaCl_3 , 5 for CeF_3 , 7 for CeCl_3 and 6 for CeBr_3 .

Acknowledgement

The authors appreciate Professor Y. Toyozawa and Dr. A. Kotani for stimulating discussions. Thanks are also due to Dr. T. Satoh for supplying La and Ce metals.

References

- 1) F. C. Brown, C. Gähwiler, H. Fujita, A. B. Kunz, W. Scheifley and N. Carrera: *Phys. Rev. B2* (1970) 2126.
- 2) M. Cardona, R. Haensel, D. Lynch and B. Sonntag: *Phys. Rev. B2* (1970) 1117.
- 3) M. Watanabe, A. Ejiri, H. Yamashita, H. Saito, S. Sato, T. Shibaguchi, and H. Nishida: *J. Phys. Soc. Japan* 31 (1971) 1085.
- 4) S. Sato, T. Ishii, I. Nagakura, O. Aita, S. Nakai, M. Yokota, K. Ichikawa, G. Matsuoka, S. Kono and T. Sagawa: *J. Phys. Soc. Japan* 30 (1971) 459.
- 5) R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber and C. Kunz: *Phys. Rev.* 188 (1969) 1375.
- 6) S. Suzuki, I. Nagakura, T. Ishii, T. Satoh and T. Sagawa: *Phys. Letters* 41A (1972) 95.
- 7) V. A. Fomichev, T. M. Zimkina, S. A. Gribovskii and I. I. Zhukova: *Soviet Physics—Solid State* 9 (1967) 1163.
- 8) T. M. Zimkina, V. A. Fomichev, S. A. Gribovskii and I. I. Zhukova: *Soviet Physics—Solid State* 9 (1967) 1128.
- 9) R. Haedsel, P. Rabe and B. Sonntag: *Solid State Commun.* 8 (1970) 1845.
- 10) C. Bonnelle, R. C. Karnatak and J. Sugar: *Phys. Rev. A9* (1974) 1920.
- 11) S. Suzuki, T. Ishii, and T. Sagawa: *J. Phys. Soc. Japan.* 37 (1974) 1334.
- 12) A. F. Starace: *Phys. Rev. B5* (1972) 1773.
- 13) J. L. Dehmer and A. F. Starace: *Phys. Rev. B5* (1972) 1792.
- 14) J. L. Dehmer, A. F. Starace, U. Fano, J. Sugar and J. W. Cooper: *Phys. Rev. Letters* 26 (1971) 1521.
- 15) J. Sugar: *Phys. Rev. B5* (1972) 1785.
- 16) U. Fano and J. W. Cooper: *Rev. mod. Phys.* 40 (1968) 441.
- 17) Y. Toyozawa: *Conference Digest. 3rd International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics.* (1971) 30aA 3-2.
- 18) K. M. Burrows: *J. Opt. Soc. Amer.* 58 (1968) 703.
- 19) T. Ishii, O. Aita, K. Ichikawa and T. Sagawa: *Japan. J. appl. Phys.* 10 (1971) 637.
- 20) A. Kotani and Y. Toyozawa: *J. Phys. Soc. Japan* 35 (1973) 1073, 1082.

4-3 LaハライドとCeハライドに
おける4dおよび3d電子
のX線光電子スペクトル

[X-Ray Photoemission Spectra of 4d and
3d Electrons in Lanthanum- and
Cerium-halides]

LaやCeの化合物で、3d内殻準位線のX
線光電子スペクトルを測定すると、陰イオン
の種類によって強度が著しく変化あるサテラ
イトを伴っている。また4d準位線についで
もスピニ軌道分裂による $4d_{5/2}$ と $4d_{3/2}$ が、ほ
っきり分離されたりスペクトルが観測され、そ
の形状は配位子によって変化している。これ
は4-2で述べたように、Laハライド、Ceハ
ライドの4d吸収スペクトルが、あまり1/10
ケンに依存しない形状を示すことと特徴的に
対比される興味深い事である。

結果と考察

LaH ハライド, CeH ハライドの La^{3+} , Ce^{3+} の
 $4d$ 準位線のXPSスペクトルを図Ⅲ-1,
 Ⅲ-2に示す。図は全のスペクトルから直観
 的にバックグラウンドを差引き $\alpha_{3,4}$ サテライ
 トの部分をはくめて描いてある。 La^{3+} , Ce^{3+}
 とともに $4d$ 準位線はハロゲンによって大きく
 形状が変化している。 LaF_3 ではスピニ軌道
 相互作用による分裂と思われる2本のピーク
 がみられるが, その強度比は $4d_{5/2}$ と $4d_{3/2}$ の状
 態数の比 $6:4$ から少しずれているし, 108eV
 付近に小さなふくらみがある。 LaCl_3 , LaBr_3
 では2本のピークの分離ははっきりしなくな
 り, 強度比が LaF_3 とは逆に高エネルギー側が
 強くなっており, さらに 108eV 付近の肩が
 大きくなっている。 CeH ハライドになると,
 CeF_3 ではスピニ軌道分裂による分離はは
 っきりせず, CeCl_3 , CeBr_3 ではいくつかの構
 造をもつ一つの山になっってしまう。

これらのスポットルの形状変化が試料の変質等の外因によるものでないことを示すために酸化物、水酸化物等の4の準位線を測定し図Ⅳ-1, Ⅳ-2と比較した。それは、フッ化物を除いて試料は非常に親水性なので、蒸着の際、化学的に変化するとするならば、そのとき出来る物質としては酸化物、水酸化物になる可能性が一番強いからである。そこで $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , CeO_2 , Ce-oxide についてスポットルを測定した。 $\text{La}(\text{OH})_3$, Ce-oxide はそれぞれ金属La, 金属Ceを真空蒸着し、それを一旦空気にさらして作成した試料であり、 $\text{La}(\text{OH})_3$ についてはX線回折法で分析して、 $\text{La}(\text{OH})_3$ であることを確認してある。結果を図Ⅳ-3, Ⅳ-4に示す。それと図Ⅳ-1, Ⅳ-2を比べても、酸化物、水酸化物が出来、それによって形状が変化しているとは思えない。すなわち、図Ⅳ-3, Ⅳ-4のスポットルを適当な強度比にしたエネルギー位置をずらして重ね合わせても、ハライドのスポットル

クトルを再現することはお出来そうにもない。
 特に Ce^{3+} では, CeO_2 , Ce -oxide にあって
 約 $1/3 eV$ 高エネルギー側にピークが出るが
 ハロゲン化合物ではそれが見られなかった。こ
 の $1/3 eV$ 高エネルギー側の 2 重線は, それら
 の物質の中に Ce^{3+} イオンと Ce^{4+} イオンが同
 時に存在しているためと思われる。さて, フ
 ッ素化合物の場合には, 試料は親水性でないので
 空気中で粉末試料を測定基板の上に塗付し,
 乾試料での測定が可能である。そこで金属基板上に真空
 蒸着した試料と, グラフタイト上にアルコール
 で溶いた粉末試料を流し 作成した試料と
 2 つの場合について $4d$ 準位線と測定したが
 差異は認められなかった。以上のことから $4d$
 準位線の形状がハロゲンに強く依存するのは
 本質的なことであると結論した。

次に La^{3+} , Ce^{3+} の $3d$ 準位線と測定した。
 図Ⅱ-5, Ⅱ-6 に示すスペクトルの一部は
 以前に報告されているハライドについての特
 ータと一致している。 La^{3+} , Ce^{3+} とともに $3d$

準位のスピン軌道分裂は大きく、 $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ ははっきり分離している。それぞれのピークはハロゲン依存性の強い分裂を示している。 La^{3+} の $3d_{3/2}$ 準位線を眺めると高エネルギー側の山が、フッ化物では弱く、塩化物、臭化物になると逆に強くなる。この傾向は La^{3+} の $3d_{5/2}$ 、 Ce^{3+} の $3d_{3/2}$ 、 $3d_{5/2}$ 準位線とともに共通である。しかし、 Ce^{3+} では La^{3+} にくらべて、多少巾が広く broad になっているし、 $3d_{3/2}$ の高エネルギー側にはもう一つの小さなふくらみが見られる。図Ⅱ-5、Ⅱ-6 から $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ 準位線の積分強度比を見積ると、ほぼ6:4になっている。しかし、 Ce^{3+} では $3d_{3/2}$ と $3d_{5/2}$ の形状は少しちがっている。

この $3d$ 準位線のスペクトルの類推で、 $4d$ 準位がスピン軌道分裂による $4d_{3/2}$ と $4d_{5/2}$ の二本に分かれて観測されないのは、 $4d_{5/2}$ 、 $4d_{3/2}$ に $3d$ 準位と同じようにハロゲン依存性の強いサテライトが付随し、それが重さになっているためと考えた。さらに、 $4d$ 準位線に

おいてはスピン軌道分裂の値とサテライト分
 裂の値の大きさが同じ程度であれば、本研究
 で用いた装置の分解能、 1.0 eV ではとれをば
 りきり見ることは出来ない。そこで、スペク
 トルの様子をもう少しくわしく解析出来るよ
 うに生のデータを装置の応答関数と窓関数と
 して deconvolution を行った。図Ⅳ-7に示
 すように Ce^{3+} では5本、 La^{3+} では3本のば
 りきりと分離したピークになる。 CeF_3 の高
 エネルギー側のピーク、 CeCl_3 、 CeBr_3 の低エ
 ネルギーのピークは非常に弱いので、3+2+3
 で述べた deconvolution の際現われる振動構造
 に重さなっていてあまり明確にピークの存在を予
 想出来ないが、各物質間の系統的対応から、
 それらの弱いピークが存在するとした。

さて、次に、図Ⅳ-7の La^{3+} のスペクト
 ルについて考える。スピン軌道分裂による
 $4d_{5/2}$ と $4d_{3/2}$ 準位線の分離の値が 3.2 eV 、強
 度比が $6:4$ になると仮定すると La^{3+} のス
 ペクトルはうまく2つの部分を分離できる。

このようにして得られた一つの成分 ($4d_{5/2}$ あるいは $4d_{3/2}$ に対応する) を図Ⅱ-8に示す。図を見ると成分 ($4d_{5/2}$) には二本のピークがあり、その強度比は間隔のハロケに依存性の傾向は図Ⅱ-6に示した $3d$ 準位線の場合と同じである。結合エネルギーの大きい側のピークがフッ化物では弱く、臭化物になるにつれて強くなり、また間隔は小さくなる。さらにセニ軌道分裂の値として仮定した 3.2 eV とする値は Hermann-Skillman が計算した理論計算値から内挿した値 3.15 eV 、あるいは Sugar が実験値の内挿から求めた値 3.2 eV とよく一致する。これらのことから La^{3+} の $4d$ 準位線は約 3 eV はなれた $4d_{5/2}$ と $4d_{3/2}$ 準位線のそれぞれが約 3 eV に分裂しハロケに依存するサテライトを伴うと結論される。

この内殻分裂についで、色々な機構による原因が考えられる。(1) Auger 電子: $\text{Al K}\alpha$, $\text{Mg K}\alpha$ 特性線の励起によるスプラウトルに共通な α で Auger 電子ということはない。

2) エネルギー損失: 各内殻準位線にほぼ同
じように出現するはずであるが、他の準位線
特にH_Kαの二の内殻準位線には、このような
強いエネルギー損失ピークは見られな
い。

3) 多重項分裂: La^{3+} には不完全殻が
無い。

4) electron shake-up: $4f \rightarrow 5d$ 遷移が考
えられるが La^{3+} では $4f^0$ で不可能、また Cd^{3+}
でもエネルギー的に合わない。5) 配置内相
互作用: 3), 4)と同様、同一原子内の遷移
のみを考えるが、H_Kαの二依存性を説明
し得ない。これら5つの機構では解釈出来な
いのので別のことを考えなければなら
ない。

そこで我々は $4d$ 電子が励起されて放出
されると同時に、価電子が空の $4f$ 準位に遷
移する、いわゆる電荷移動による内殻準位線
の分裂を考える。励起光子(X線)によって
 $4d$ 内殻に正孔が生成されると、大きな緩和
過程によって今まで Fermi 準位より上にあっ
た空の $4f$ 準位がエネルギー的に見ると、価
電子帯の中に下ってくる。この空の $4f$ 準位

に価電子が遷移する電荷移動が起こる。価電子帯はハロゲンの最外殻p電子が関与しているので、その中で電荷移動の大きさは必然的にハロゲンの種類による。Kotaniら⁵は、このような電荷移動による光電子スペクトルの内殻分裂について4-2で述べた吸収スペクトルの解析と同様の方法で、分裂の様子を予想している。彼らの結果は分裂の出現を定性的には示しているが、分裂したピークのうち、あるいは向隔と11、を定量的な点まで、また本研究の結果とは比較出来るものではない。Satoら⁵が測定した、 La ハライド、 Ce ハライドの価電子帯のXPSスペクトルと比較すると、本研究で得られた4d準位線のそれぞれのピークのうちは価電子帯のうちよりおとせま11し、強度比の変化にくるゝてエネルギー向隔の変化が少さうと見られる。

Ce^{3+} の4d準位線は La^{3+} の場合のように4d_{5/2}、4d_{3/2}準位による同じ形状の2つの線群の重なりとしてうまく分離することが出来る

かった。これは Ce^{3+} では始状態では4f電子が
すでに一個存在するので、その4f電子と4
d正孔との多重項結合による分裂と、 La^{3+} の
場合と同様の電荷移動による分裂が同時に出現
して非常に複雑になるためである。

4-2節と本節との結果を比較してみると、
同じ4d内殻に正孔を作る光過程であり
ながらXPSの4d準位線は強くハロケンに
依存し、4d吸収スペクトルでは依存しない
のはなぜであろうか。吸収過程、とくに線状
構造を形成する遷移においては、4d電子は
同じ主量子数 $n=4$ をもつ束縛状態に遷移す
るのに対し、XPSで4d準位線を観測する
ときは4d電子は完全に電離される。それで
価電子から眺めた内殻の電荷が大きく変化する
XPSの場合、スペクトルは強くハロケン
に依存するようになるのである。

X-Ray Photoemission Spectra of 4d and 3d Electrons in Lanthanum- and Cerium-Halides

Shoji SUZUKI, Takehiko ISHII and Takasi SAGAWA

Department of Physics, Tohoku University, Sendai 980

(Received July 15, 1974)

X-ray photoemission spectra have been measured on the 4d and 3d shells of La^{3+} and Ce^{3+} in La- and Ce-halides. The results, particularly in the case of the spectra of the 4d level, show a marked dependence of spectral profile on halogen. The existence of the satellite accompanying the $4d_{5/2}$ and $4d_{3/2}$ components is shown by an analysis of the spectra obtained by deconvolution of the raw data of La-halides. The halogen dependence of the spectra is ascribed to the simultaneous charge transfer transition from the valence level of ligand to the unoccupied 4f level of the metal ion as being the origin of the satellite.

§ 1. Introduction

X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) has widely been applied to the studies of electronic structure of solids. Especially, XPS was found to be suitable to investigate the valence band.¹⁻³⁾ In a photoemission measurement, the kinetic energies of photoelectrons are measured. Apart from a few constants such as photon energy and the work function of the material, the kinetic energy is determined by the energy difference between the initial and final states. In a system with N electrons, the kinetic energy of a photoelectron is determined by $E(N) - E(N-1)$, where $E(N)$ is the total energy of the system with N electrons. If the energy of relaxation after the removal of an electron is small, the energy spectrum of the photoelectron reflects the spectrum of the binding energy of the electron in the initial state. The valence states of semiconductors¹⁾ and metals²⁾ satisfy this condition and the observed data are explained in terms of the density of states of the valence band.

Many core-level lines observed in XPS spectra are not much different from those calculations with the spin orbitals of occupied levels in the initial state, as is expected from Koopmans' theorem as far as the energy positions and number of peaks are concerned. However, some materials, in particular those with incompletely filled subshells, show satellites associated with core-level lines. The satellites are caused by the rearrangement of electronic charge cloud after the removal of the photoelectron out of the atom or ion. Multiplet coupling between the core hole produced by photoexcitation and

unpaired electrons in an outer shell,⁴⁾ configuration interaction,⁵⁾ and electron shake-up⁶⁾ were proposed as the origin of the satellite. On the basis of such models, theoretical calculations were made by several authors. Theoretical works reported so far are concentrated to the case of the intra-atomic transition, and few works were made on the influence of the ligand ion. The dependence of the satellite of a core-line of a metal ion on ligand anions is found in rare earth compounds.⁷⁻⁹⁾ The purpose of the present paper is to describe the results of the measurements of the XPS spectra of 3d and 4d levels of La^{3+} and Ce^{3+} in lanthanum halides (LaF_3 , LaCl_3 , and LaBr_3) and cerium halides (CeF_3 , CeCl_3 , and CeBr_3) and to discuss the anion dependence of satellite. In these materials, the satellite spectra vary drastically as halogen changes, and intensity ratio of the satellite to the main line is inverted in some cases.

§ 2. Experimental

An electrostatic hemispherical electron energy analyzer with 132 mm radius at the electron trajectory was used for the measurements. $\text{MgK}\alpha$ radiation was used as exciting light. Scanning for kinetic energy of photoelectrons was achieved by retarding potential applied between a sample holder and an analyzer electrode. The overall resolution yielded a line width of 1.0 eV for the Au 4f line. Halide-samples were evaporated *in situ* on an aluminum base at a pressure of 10^{-6} Torr. For the sake of comparison, measurements were also made on the oxides and hydroxides. Lanthanum hydroxide was obtained by exposing a La-film to air just after evaporation.

The substance thus obtained was confirmed to be $\text{La}(\text{OH})_3$ by X-ray analysis. The sample produced from Ce metal in the same manner may be CeO_2 , but we designate it here merely as *Ce-oxide*. In the case of the measurements on CeO_2 and La_2O_3 , samples were prepared by painting ethylalcohol slurry of powdered materials on a graphite base. The Au 4f line was used as a standard for binding energy. Gold was evaporated on a sample in a mesh pattern through a fine mesh screen. The thickness of the gold film was controlled with an oscillating-quartz thickness monitor, so that the intensity of the Au 4f line was roughly in the same magnitude as that of the 4d lines of rare earths. There are a few problems as to employing the Au 4f line as the energy standard. The widths of Au 4f lines of gold evaporated on the rare earth halides were slightly broader than those of gold evaporated on a metallic base. If a powdered sample was painted on the graphite base without special care, three or more peaks were observed in the Au 4f spectrum for reference. This seems to indicate that the charging-up of the sample occurs nonuniformly on the sample surface. Recently, it was pointed out that there is a doubt about validity of using the Au 4f line as a standard for binding energy.¹⁰⁾ In the present work, however, we are not concerned with the absolute value of binding energy, and assumed that invalidity of using the Au 4f line as an energy standard is not important.

In order to obtain finer details of the spectra, the observed 4d spectra were deconvoluted. The deconvolution was carried out by the conjugate-gradient (CG) method using the shape of the Au 4f line as an instrumental response function. The Au 4f spectrum has two component-lines, $4f_{7/2}$ and $4f_{5/2}$, being separated by 3.6 eV due to spin-orbit splitting. Each component line is accompanied by lines caused by $K\alpha_{3,4}$ satellite radiation involved in exciting light. The Au 4f spectrum was observed under the same experimental conditions as in the case of the measurements of the 4d spectra of the La- and Ce-halides. The observed Au 4f spectrum was decomposed into two components so that the ratio between integrated intensities of the components with lines due to $K\alpha_{3,4}$ radiation may be 8:6. The line shape thus obtained was used as the instrumental response function. The spectra obtained by the deconvolution were confirmed to reproduce the original raw spectra

within the limit of statistical error when they were convoluted with the response function used in the deconvolution. Although such a deconvolution is a powerful procedure to find out the intensities and energy positions of unresolved peaks and to remove undesired lines due to $K\alpha_{3,4}$ satellite radiation, it should be avoided to be concerned too much in details of the deconvoluted spectra.

§3. Results

Figure 1 shows the spectra of the 4d level of La^{3+} in LaF_3 , LaCl_3 , and LaBr_3 . In the figure, the background, which is assumed to be in linear profile, is subtracted from the original data. The peaks due to $\text{MgK}\alpha_{3,4}$ satellite radiation included in exciting X-rays appear on the

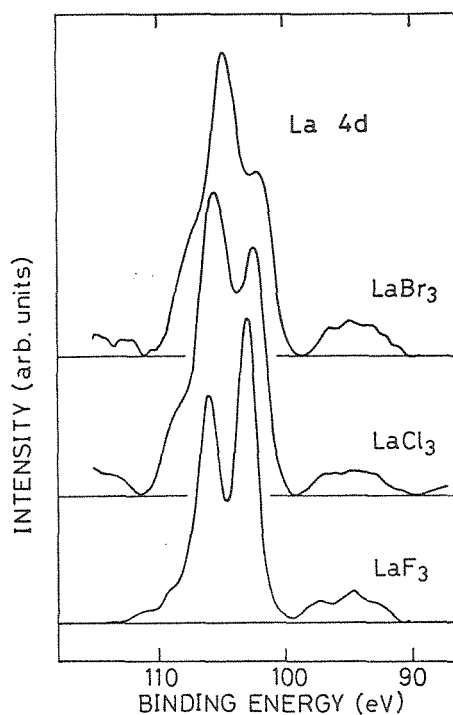


Fig. 1. Photoemission spectra of the 4d electron of La^{3+} in La-halides.

low energy side of the main peaks. The most striking feature of the 4d spectra shown in Fig. 1 is that the spectral profile depends remarkably on halogen. Two clearly split lines are observed in LaF_3 , and a tiny shoulder exists around 108 eV. The intensity ratio between two main lines is somewhat different from a value 6:4, which should be expected if the lines are due to $4d_{5/2}$ and $4d_{3/2}$ components of spin-orbit-split levels of a 4d hole. In LaCl_3 , the

intensity relation is reversed from that of LaF_3 and the shoulder around 108 eV is stronger. This tendency of the change in spectral profile is indicated more clearly in the case of LaBr_3 . The peak on the low energy side turns to be shoulder-like and not separated well from the highest peak, though it is still discernible as a peak.

The dependence of spectral profile on halogen is also observed in the case of the 4d spectra of Ce^{3+} in CeF_3 , CeCl_3 and CeBr_3 . They are shown in Fig. 2. In CeF_3 , two peaks of 4d

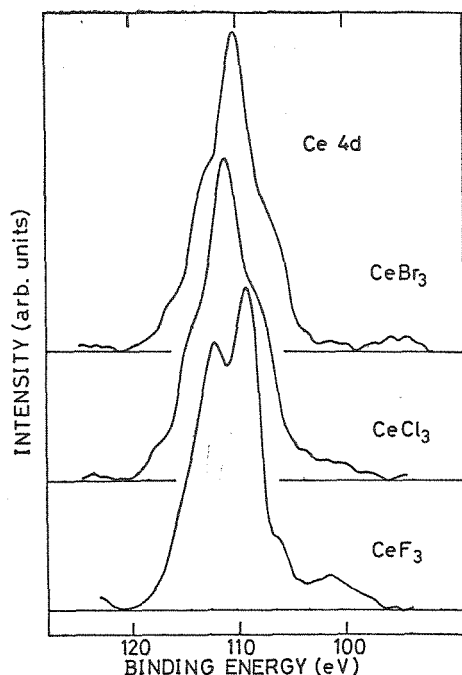


Fig. 2. Photoemission spectra of the 4d electron of Ce^{3+} in Ce-halides.

lines are found to overlap each other to fairly large extent. In CeCl_3 and CeBr_3 , the spectra consist of broad bands having single maxima and composite structures with shoulders. One of the possible candidates for the origin of such a composite structure of the 4d line is the variation in the chemical states of samples. There we observe the spectra of materials other than the halides as well. Except the fluorides, samples employed in the present work are hygroscopic. Substances being possibly produced by chemical reaction during the evaporation of samples are oxides and hydroxides. We measured the spectra of the 4d level of the oxides and hydroxides of lanthanum and cerium and compared the results with those given in Figs. 1

and 2. The results are shown in Figs. 3 and 4. The profiles of the spectra of $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , CeO_2 , and *Ce-oxide* shown in Figs. 3 and 4 are

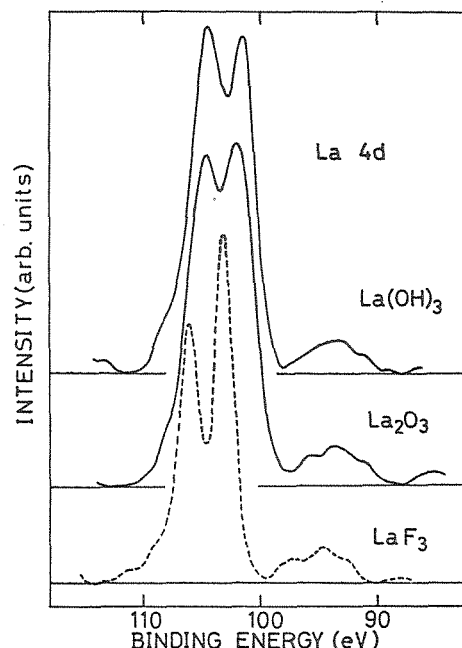


Fig. 3. Photoelectron spectra of the 4d electrons of La^{3+} in $\text{La}(\text{OH})_3$ and La_2O_3 . Broken line indicates the spectrum of LaF_3 in Fig. 1.

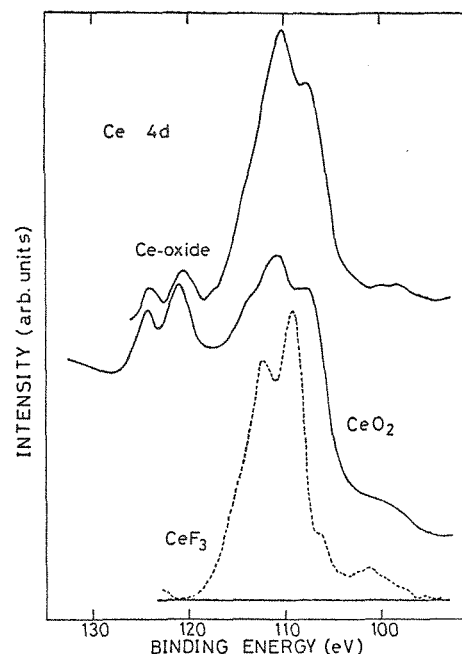


Fig. 4. Photoelectron spectra of the 4d electrons of Ce^{4+} and Ce^{3+} in CeO_2 and *Ce-oxide* produced by exposing Ce metal to air. The broken line indicates the spectrum of CeF_3 in Fig. 2.

clearly different from those of the halides shown in Figs. 1 and 2. The spectra of the halides shown in Figs. 1 and 2 can not be obtained by mixing the spectra of $\text{La}(\text{OH})_3$, La_2O_3 , CeO_2 , or *Ce-oxide* shown in Figs. 3 and 4 with appropriate mixing rates. This is particularly obvious in the spectra of the cerium compounds. In the spectra of CeO_2 and *Ce-oxide*, doublet peaks are found at 13 eV higher in binding energy than the main peaks. If these materials were contained in the halide-samples to such an extent as to alter the apparent spectral profiles, the doublet peaks should be observed at 13 eV above the main peaks in the spectra of the halides. In the case of the fluorides, no difference was found in the spectra between powdered samples and evaporated samples. Thus, the dependence of the 4d spectra on halogen is concluded to be intrinsic. The existence of extra doublet peaks in the CeO_2 and *Ce-oxide* may be due to the coexistence of Ce^{3+} and Ce^{4+} ions in these materials.

It was already reported^{7-9,11)} that the 3d lines of La^{3+} and Ce^{3+} have satellites. For the sake of comparison, the 3d spectra measured on La- and Ce-halides are shown in Figs. 5 and 6. The spin-orbit splitting is large enough to make the $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ components well separated. Each component has a satellite. The satellite intensity depends on halogen. In the fluorides, the low energy peaks in any of $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$

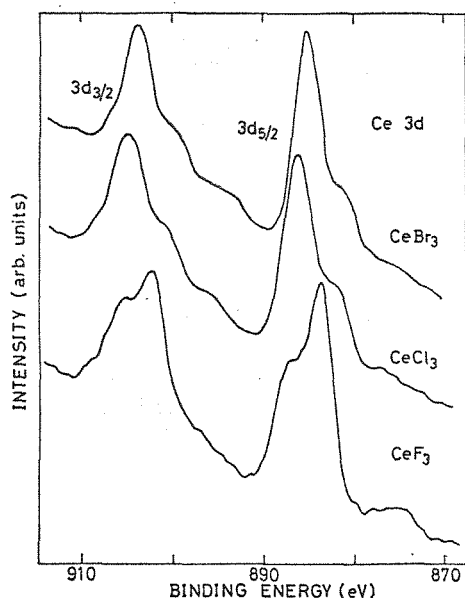


Fig. 5. Photoemission spectra of the 3d electron of La^{3+} in La-halides.

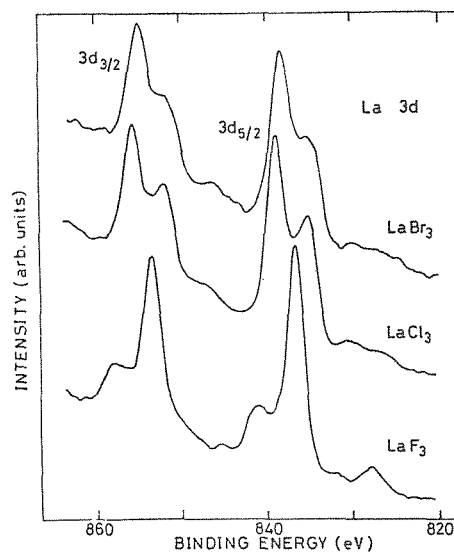


Fig. 6. Photoemission spectra of the 3d electron of Ce^{3+} in Ce-halides.

lines have higher intensity. In the chlorides and bromides, on the contrary, the high energy peaks have higher intensity. The 3d spectra of Ce-halides are not so complicated as the 4d spectra. They are broader than the 3d spectra of La-halides. The $3d_{3/2}$ components of Ce-halides have small humps on the high energy side. The ratios of integrated intensities of $3d_{5/2}$ lines to those of $3d_{3/2}$ lines in Figs. 5 and 6 are nearly equal to 6:4, which is the ratio of the numbers of states. In Ce-halides, a slight difference in line shape is found between the $3d_{5/2}$ and $3d_{3/2}$ components.

There is a possibility that the 4d lines have satellites as the 3d lines do. However, if the magnitude of the satellite splitting is near to that of the spin-orbit splitting, both splittings overlap each other with quite an insufficient separation, and this makes the observed spectral profile complicated. With an instrumental resolution of 1.0 eV in the present experiment, the composite line structure due to such an origin as described above is not well resolved. Thus, we tried to deconvolute the observed spectra to obtain finer structures of the spectra. In Fig. 7, the 4d line spectra obtained by deconvoluting the observed spectra are shown. The weakest peak on the high energy side in the spectrum of CeF_3 overlaps a weak spurious peak in the tailing due to small oscillation inherent in the CG method. The similar situation is found in the case of the weakest peaks on the low energy side in the spectra of CeCl_3

and CeBr_3 . Owing to the systematic correspondence of the peaks among the spectra of different materials, we concluded that these weak peaks are characteristic of the spectrum of each material.

The spectrum of a La-halide shown in Fig. 7 is composed of three lines clearly separated.

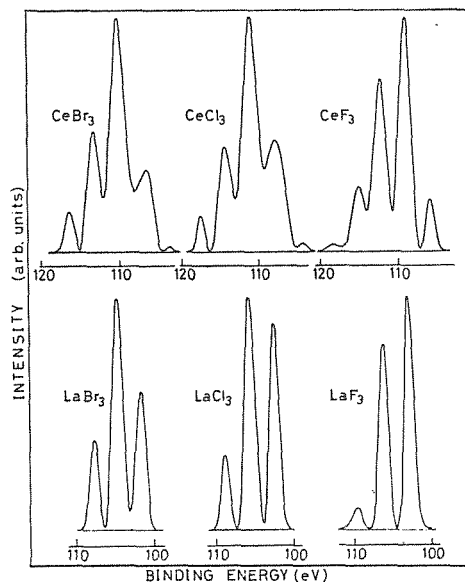


Fig. 7. Spectra obtained by deconvolution of the 4d spectra shown in Figs. 1 and 2.

The separations between neighboring components are nearly equal and have a value of about 3 eV. Herman and Skillman¹²⁾ calculated the energies of the spin-orbit interaction of a 4d electron for Ba, Ce, Nd, Sm, Gd, and Dy. The spin-orbit energy of a 4d electron in La is estimated to be 3.15 eV from an interpolation using the values of Herman and Skillman. Since this value, 3.15 eV, is almost equal to the separations between adjacent lines in the spectra of La-halides shown in Fig. 7, we suppose that the spectra of La-halides in the figure arise from the superposition of the spin-orbit-split components, each of which is accompanied by a satellite with the separation from the main line nearly equal to the spin-orbit splitting. If this is the case, the intensity ratio between spin-orbit-split components should be 6:4 because of the degeneracy of the states. It is actually found that the spectra of La-halides in Fig. 7 are composed of two pairs of lines overlapping each other with a ratio of integrated intensity of 6:4. This indicates that complex spectra of 4d level of La^{3+} in La-halides arise

from spin-orbit-split lines with satellites. The $4d_{5/2}$ lines with satellites thus decomposed are shown in Fig. 8. In this decomposition the

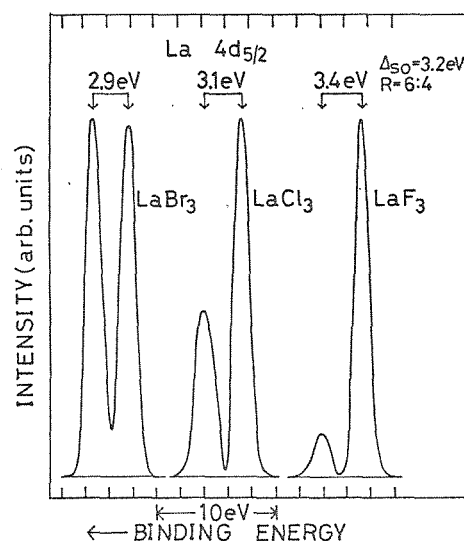


Fig. 8. $4d_{5/2}$ components of the deconvoluted spectra of La-halides, obtained by the decomposition of the spectra shown in Fig. 7. The assumption was made that the spin-orbit splitting is 3.2 eV and the ratio of integrated intensity of the $4d_{5/2}$ component to that of the $4d_{3/2}$ component is 6:4.

energy of spin-orbit splitting was assumed to be 3.2 eV. This value is in good agreement with the value estimated by Sugar¹³⁾ as well as that obtained from the interpolation of Herman-Skillman's values. The spectra of Ce-halides in Fig. 7 have line profiles more complicated with more components than those of La-halides. It was found that the spectra can not be decomposed into two groups of lines with an integrated-intensity ratio of 6:4 in contrast to the case of La-halides.

§ 4. Discussion

The present study and a few works reported so far^{7-9,11)} indicate that the 3d and 4d lines of La^{3+} and Ce^{3+} in respective halides have satellites characteristic of each materials. Signorelli and Hayes⁷⁾ reported the 4d spectra, which correspond to a part of the spectra represented in Figs. 1 and 2 in the present paper. There is no contradiction between their results and the present work. The spectra obtained by the deconvolution of the raw data shown in Figs. 7 and 8 seem to indicate a few interesting aspects of the 4d spectra. First of all, it is

found in the case of La-halides that each of the spin-orbit-split components is accompanied by a satellite, and thus the existence of the satellite of the 4d line is established in a more definite manner. Figure 8 shows that the separation between the satellite and the main line tends to decrease from the fluoride to the bromide, but that the satellite intensity increases in this order. Such dependence of the satellite line on ligand anion is consistent with a model proposed so far^{7,8)} that the satellite is due to the simultaneous charge transfer transition from the ligand anion to the 4f level of rare earth ion caused by the sudden creation of a photo-hole in the 4d level. It seems to remain as a problem to be solved, whether or not such a two-electron excitation including the charge transfer is described by the monopole transition resulting from a sudden approximation.^{14,16)} Apart from this, the possibility of the simultaneous charge transfer transition may be understood in terms of the relaxation effect due to the presence of the core hole produced by exciting light.¹⁰⁾ If the relaxation caused by the 4d photohole is large enough to pull down the empty 4f levels below the energy levels of valence electrons of the ligand anion, a jump of an electron is possible to occur from the valence level of the anion to an empty 4f level of the rare earth. Kotani and Toyozawa^{17,18)} performed theoretical calculation on the relaxation effect of the localized state caused by a photo-produced core hole in the case of metal. They are concerned with the spectral line shapes of photoemission and photoabsorption of core electrons in the case where the relaxation effect shift down the empty levels with narrow widths to overlap the filled conduction band. In the spectra of 4d level of La^{3+} and Ce^{3+} the width of the satellite line observed is narrower than the width of the valence band as observed in X-ray photoemission.¹⁰⁾ This might be ascribed to the formation of an excitonic state in the final state with an extra electron in the 4f level and a hole in the outermost p orbitals of halogen. In the case of Ce-halides, the 4d spectra are too complicated to be decomposed into two groups of lines due to the spin-orbit splitting. The origin of this complexity is not known at present. The fact that the 4f level is occupied by an electron in the initial state might be important for the complexity. In general, the configuration interaction in the final

state including the multiplet coupling between electrons and holes, the spin-orbit interaction and the charge transfer effect may all together make the possible energy levels in the final state very complicated.

In the photoabsorption process of the 4d electrons of La^{3+} and Ce^{3+} , the electrostatic interaction between the 4d hole produced by exciting light and the 4f electrons is quite large, and energy terms resulting from the multiplet coupling between the 4d hole and the 4f electrons govern a part of the photoabsorption spectra.¹³⁾ In the photoabsorption of 4d electrons in La- and Ce-halides, the spectra due to such multiplet levels do not depend on halogen.²⁰⁾ This is contrasted to the photoemission spectra of 4d electrons obtained here. In the case of photoabsorption, a 4d electron is excited into the empty 4f level. In other words, excited electron stays in the subshell with the same principal quantum number, $n=4$, within the same ion. Thus the effect of the core hole to the electrons in ligand anion is much smaller than that in the case of photoemission.

Acknowledgements

The authors appreciate Professor Y. Toyozawa and Dr. A. Kotani for stimulating discussions. Thanks are also due to Dr. T. Satoh for supplying La and Ce metals.

References

- 1) L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, and D. A. Shirley: *Phys. Rev. B* 9 (1974) 600.
- 2) Y. Baer and G. Busch: *Phys. Rev. Letters* 30 (1973) 280.
- 3) S. Kono, T. Ishii, T. Sagawa and T. Kobayasi: *Phys. Rev. B* 8 (1973) 795.
- 4) C. S. Fadley and D. A. Shirley: *Phys. Rev. A* 2 (1970) 1109.
- 5) G. K. Wertheim and A. Rosencwaig: *Phys. Rev. Letters* 26 (1971) 1179.
- 6) A. Rosencwaig, G. K. Wertheim and H. J. Guggenheim: *Phys. Rev. Letters* 27 (1971) 479.
- 7) A. J. Signorelli and R. G. Hayes: *Phys. Rev. B* 8 (1973) 81.
- 8) C. K. Jorgensen and H. Berthou: *Chem. Phys. Letters* 13 (1972) 186.
- 9) G. K. Wertheim, R. L. Cohen, A. Rosencwaig and H. J. Guggenheim: *Electron Spectroscopy* (North-Holland, 1972) p. 813.
- 10) D. S. Urch and M. Webber: *Proceeding of International Conference on Electron Spectroscopy*

- copy, Namur, (1974); to be published in J. Electron Spectroscopy (suppl.).
- 11) I. Nagakura, T. Ishii and T. Sagawa: J. Phys. Soc. Japan 33 (1972) 754.
- 12) F. Herman and S. Skillman: *Atomic Structure Calculations* (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1963) 2-10.
- 13) J. Sugar: Phys. Rev. B5 (1972) 1785.
- 14) T. A. Carlson and M. O. Krause: Phys. Rev. 140 (1965) A1057.
- 15) T. Åberg: Phys. Rev. 156 (1967) 35.
- 16) A. Kotani: Private communication.
- 17) A. Kotani and Y. Toyozawa: J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 1073.
- 18) A. Kotani and Y. Toyozawa: Tech. Repts. ISSP A No. 638, (1974); also submitted to J. Phys. Soc. Japan
- 19) S. Sato, Y. Sakisaka and T. Matsukawa: to be published in *Proceeding of the 4th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics, Hamburg*, (1974).
- 20) S. Suzuki, T. Ishii and T. Sagawa: submitted to J. Phys. Soc. Japan.
-

第5章 結 論

本研究の結果，得られた結論を列記する。

1) 変形ホタル型の軟X線単色計を製作，調整し，それに集光鏡を組み込んで，軟X線領域($30\text{\AA} \sim 240\text{\AA}$)での吸収スペクトルを測定することが出来るようにした。

高次光の除去，光の強度の確保など，所期の目的が達成された。さらに，ミニ・

ミニ・コンピュータによるX線光電子分光測定装置の自動化を行った。ハードウェア，ソフトウェアの設計，製作を行い，能率的な実験が遂行できるようになった。

2) La ハライド， Ce ハライドの La^{3+} ， Ce^{3+} の4d 吸収スペクトルを定量的に測定した。試料の膜厚を測定して，吸収係数を求めることができた。そのスペクトルは，吸収端に見られる線状構造と，それと続く

数 10^4 にはわたる巨大吸収帯の2つの部分から成る。線状構造の吸収線の数は、 La^{3+} で2本、 Ce^{3+} では約30本存在し、これらの強度比、エネルギー位置はハロゲンによってほとんど変化しない。これらの吸収線の強度比とエネルギーを Sugar らの計算と比較したところ、良い一致と見い出した。

3) La^{3+} の巨大吸収帯と Dehmer 5) によって計算された $4d \rightarrow 8f$ の振動子強度の分布と比較した。巨大吸収帯の極大に関しては、その吸収強度および極大の位置が、ともに本研究の実測値とより一致を示し、巨大吸収の極大の成因に關する彼らのモデル ($4d \rightarrow 8f$ 連続吸収と $4d \rightarrow 4f(p)$ 吸収が重畳したもの) が定性的によりこを示された。しかし、巨大吸収帯の半値中に関しては、理論値は実測値よりも大きく、今後この方向での改良された理論

計算の進展が待たれる。

さらに、 La^{3+} において巨大吸収が配位子の種類に依存するということを見出した。従って、改良さるべき理論は配位子の影響をとり入れた形式のものになっていなければならないことが示唆された。

4) 稀土類元素において、Fermi 準位と空の $4f$ 準位の間隔を、光学的な $d \rightarrow f$ 遷移 ($4d \rightarrow 4f$) によって求めることは原理的に不可能である。

5) 線状構造の吸収線の形状は非対称形である。 La^{3+} の $3D_1$ では、Kotani の行なった金属に対する解析とは逆に、低エネルギー一側に尾を引く形になっている。

6) X線光電子分光法によってLaハライド,
 Ceハライドの La^{3+} , Ce^{3+} の3d準位線と
 4d準位線を測定した。3d準位線は,
 スピニ軌道相互作用によって分裂した,
 $3d_{3/2}$ 線と $3d_{5/2}$ 線が約17 eV離れて存在
 し、さらにそれぞれが2本に分裂してり
 るのが認められた。4d準位線は、 LaF_3
 の場合を除いて、巾の広がり、二、三の構
 造をもったスペクトル形状を示し、スピ
 ニ軌道分裂は明瞭には見られなかった。
 さらにこれらのスペクトル線の形状は、
 ハロゲンに強く依存していることが観測
 された。注意深い検証の結果、この形状
 変化は、試料の変質等の外的要因による
 ものではない、 La^{3+} , Ce^{3+} に本質的なこ
 とであることがわかった。変化の原因は
 ハロゲンに強く依存して変化するサテラ
 イトが存在する為であると解釈した。

7) 4d準位線に対し、スロクトルの様相を
 はっきりさせるために、装置の全体的応
 答実数をお求め、これを用いて4d準位線
 をdeconvoluteした。その結果、 Ln^{3+} の
 場合スロクトルは3本のピークから成る
 ものであることがわかった。この場合、
 3d準位線の形状からの類推によって、
 4d準位線も、スピニ軌道分裂した2
 種の成分線、 $4d_{3/2}$ 線と $4d_{5/2}$ 線から成り、
 それぞれの成分線がサテライトを伴って
 いると推測した。すなわち、これら合計
 4本の線が重畳して、見かけ上3本の線
 として観測されていると考えた。観測さ
 れた3本の線は、左にいた3.2eVだけ
 離れて存在する、積分強度比4:6の2
 組の線に分離でき、上の考えが支持され
 る。ここでも得られたスピニ軌道分裂の大
 きさ3.2eVは、他の研究で報告されてい
 る値と一致する。このようにして得られ
 た4d準位線のサテライト線の強度も。

ハロケニに依存している。その依存の傾向は3d準位線の場合と同じである。

8) ハロケニに依存する, 3d準位線および4d準位線のサテライトの成因を, 4d電子の励起に伴って生ずる, ハロケニの最外殻p電子の金属イオンの4f準位への同時励起によるものと解釈した。

9) Ce^{3+} の4d準位線の場合には, スペクトルが複雑すぎて4d準位線, 4d準位線に対応する2つの線群に一義的に分離することが出来なかった。 Ce^{3+} の場合, 多重項分裂とハロケニp電子の同時励起によるサテライトが同時に重なり, 複雑なスペクトル形状になっていると推測した。

謝 辞

本研究遂行にあたり佐川敬教授、石井武比古助教授に多大なる御指導、御助言をいただいたことに感謝する。測定装置等に関しては永倉一郎氏（現群馬大助教授）に全面的な御協力を受けた。また、東大核研における測定を始めとし、各種の測定実験に際し佐藤繁氏（現東大物性研助手）、会田修氏（現官教大助手）に負うところ極めて大である。それらの方々を始めとし、佐川研究室の諸氏に対し、甚大なる謝意を表する。

引用文献

- 1) S. Sato, T. Ishii, I. Nagakura, O. Aita, S. Nakai, M. Yokota, K. Ichikawa, G. Matsuoka, S. Kono and T. Sagawa : J. Phys. Soc. Japan 30 (1971) 459
- 2) F. C. Brown, C. Gähwiller, H. Fujita, A. B. Kunz, W. Scheifley and N. Carrera : Phys. Rev. B2 (1970) 2126
- 3) M. Cardona, R. Haensel, D. Lynch and B. Sonntag : Phys. Rev. B2 (1970) 1117
- 4) M. Watanabe, A. Ejiri, H. Yamashita, H. Saito, S. Sato, T. Shibaguchi and H. Nishida : J. Phys. Soc. Japan 31 (1971) 1085
- 5) R. Haensel, G. Keitel, P. Schreiber and C. Kunz : Phys. Rev. 188 (1969) 1375
- 6) D. J. Fabian : Soft X-ray Band Spectra (Academic Press London and New York 1968)
- 7) U. Fano and J. N. Cooper : Rev. Mod. Phys. 40 (1968) 441
- 8) J. W. Cooper : Phys. Rev. 128 (1962) 681
S. T. Manson and J. W. Cooper : Phys. Rev. 165 (1968) 126
- 9) P. Rabe, K. Radler and H. W. Wolff : Proceeding of IV ICVUV 169
- 10) G. Wendin : Proceeding of IV ICVUV
- 11) Y. Toyozawa : Conf. Digest III ICVUV 30aA3-2 (1971)
- 12) V. A. Fomichev, T. M. Zimkina, S. A. Gribovskii and I. I. Zhukova : Soviet Phys.-Solid State 9 (1967) 1163
- 13) T. M. Zimkina, V. A. Fomichev, S. A. Gribovskii and I. I. Zhukova : Soviet Phys.-Solid State 9 (1967) 1128
- 14) R. Haensel, P. Rabe and B. Sonntag : Solid State Commun. 8 (1970) 1845
- 15) U. Fano : Phys. Rev. 128 (1961) 1866
- 16) F. H. Mies : Phys. Rev. 175 (1968) 164
- 17) A. F. Starace : Phys. Rev. B5 (1972) 1773
- 18) J. Sugar : Phys. Rev. B5 (1972) 1785
- 19) J. L. Dehmer and A. F. Starace : Phys. Rev. B5 (1972) 1792
- 20) J. L. Dehmer, A. F. Starace, U. Fano, J. Sugar and J. W. Cooper : Phys. Rev. Letters 26 (1971) 1521
- 21) M. Ya. Amusia, N. A. Cherepkov and L. V. Chernysheva : Soviet Phys. JETP 33 (1971) 90

- 22) G. Wendin : J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 4 (1971) 1080, 5 (1972) 110, 6 (1973) 42
- 23) A. F. Starace : J. Phys. B: Atom. Molec. Phys. 7 (1974) 14
- 24) A. Kotani and Y. Toyozawa : J. Phys. Soc. Japan 35 (1973) 1073, 1082
小名章雄, 豊沢豊 : 物性 5 (1973) 326
- 25) C. S. Fadley and D. A. Shirley : Phys. Rev. A2 (1970) 1109
- 26) F. R. McFeely, S. P. Kowalczyk, L. Ley and D. A. Shirley : Phys. Letters 45A (1973) 227, 49A (1974) 301
- 27) R. L. Cohen, G. K. Wertheim, A. Rosencwaig and H. J. Guggenheim : Phys. Rev. B5 (1972) 1037
- 28) P. S. Bagns, A. J. Freeman and F. Sasaki : Phys. Rev. Letters 30 (1973) 850
- 29) S. P. Kowalczyk, L. Ley, R. A. Pollak, F. R. McFeely and D. A. Shirley : Phys. Rev. B7 (1973) 4009
- 30) G. K. Wertheim and A. Rosencwaig : Phys. Rev. Letters 26 (1971) 1179
- 31) A. Rosencwaig, G. K. Wertheim and H. J. Guggenheim : Phys. Rev. Letters 27 (1971) 479
- 32) B. Wallbank, C. E. Johnson and I. G. Main : J. Phys. C: Solid State Phys. 6 (1973) L493
- 33) T. A. Carlson and M. O. Krause : Phys. Rev. 140 (1965) A 1057
- 34) T. Åberg : Phys. Rev. 156 (1967) 35
- 35) C. K. Jørgensen and H. Berthou : Chem. Phys. Letters 13 (1972) 186
- 36) A. J. Signorelli and R. G. Hays : Phys. Rev. B8 (1973) 81
- 37) P. H. Citrin : Phys. Rev. Letters 31 (1973) 1164
- 38) P. H. Citrin, P. M. Eisenberger, N. C. Marra, T. Åberg, J. Vtriainen and E. Källne : Phys. Rev. B10 (1974) 1762
- 39) P. H. Citrin, P. Eisenberger and D. R. Hamann : Phys. Rev. Letters 33 (1974) 965
- 40) A. Kotani and Y. Toyozawa : J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 563, 912

発表論文リスト

1. Optical and Photoelectrical Studies of the Electronic Energy States of Lanthanum, Cerium and Yttrium in the Soft X-ray Region
I. Nagakura, O. Aita, K. Ichikawa, S. Suzuki, S. Kono, T. Ishii and T. Sagawa
Conference Digest, 3rd International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (1971) 2aC2-6
2. The Optical 4d - 4f Transition and the Binding Energy of the 4d Level in La and Ce
S. Suzuki, I. Nagakura, T. Ishii, T. Satoh and T. Sagawa
Phys. Letters 41A (1972) 95
3. XUV Photoemission Measurements of Solids by the Use of Synchrotron Radiation
T. Sagawa, R. Kato, S. Sato, M. Watanabe, T. Ishii, I. Nagakura, S. Kono and S. Suzuki
J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena 5 (1974) 551
4. High Resolution Photoemission Measurement of Valence Bands in Cuprous Halides
T. Sagawa, S. Kono, S. Suzuki, I. Nagakura, T. Ishii, R. Kato, S. Sato and M. Watanabe
Conference Digest, 4th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (1974) 80
5. Valence Band Photoemission Measurement of Europium Chalcogenides and Cadmium Sulfide by the Use of Synchrotron Radiation
T. Sagawa, S. Suzuki, S. Kono, I. Nagakura, T. Ishii, R. Kato, M. Watanabe and S. Sato
Conference Digest, 4th International Conference on Vacuum Ultraviolet Radiation Physics (1974) 91

6. XPS and Photoabsorption Study of 4d Electrons in La- and Ce-halides

S. Suzuki, T. Ishii and T. Sagawa

Physica Fennica 9 (1974) 310

7. X-Ray Photoemission Spectra of 4d and 3d Electrons in Lanthanum- and Cerium-Halides

S. Suzuki, T. Ishii and T. Sagawa

J. Phys. Soc. Japan 37 (1974) 1334

8. 4d-Shell Photoabsorption Spectra of Lanthanum- and Cerium-halides

S. Suzuki, T. Ishii and T. Sagawa

J. Phys. Soc. Japan 38 (1975) 156